

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de Chimie
minérale et analytique
Chimie et électrochimie appliquée

FACULTE DES SCIENCES
Professeur Werner HAERDI
Dr. Paul TISSOT

**TUDE DE L'ELECTROLYSE DE KOLBE EN MILIEU NON AQUEUX
T DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE DIVERS ACETATES
DE SODIUM POLYHALOGENO-SUBSTITUES**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

JEAN-PIERRE WAEFLER
de Genève

THESE No 1802

Clausthal-Zellerfeld
Bönecké Druck

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545927_0011

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie

minérale et analytique

Chimie et électrochimie appliquée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur Werner HAERDI

Dr. Paul TISSOT

**ETUDE DE L'ELECTROLYSE DE KOLBE EN MILIEU NON AQUEUX
ET DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE DIVERS ACETATES
DE SODIUM POLYHALOGENO-SUBSTITUES**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

JEAN-PIERRE WAEFLER

de Genève

THESE No 1802

Clausthal-Zellerfeld

Bönecké Druck

1977



La Faculté des Sciences, sur le préavis de Messieurs
W. HAERDI, professeur ordinaire et P. TISSOT, chargé de
cours, co-directeurs de thèse, D. JANJIC, professeur
ordinaire, Ph. JAVET, professeur (EPF Lausanne)
autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 3 février 1977

Le Doyen
Jean MULLER

Thèse No 1802

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été effectué au département de chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève, dans le groupe de chimie et électrochimie appliquée.

Je remercie le Professeur R. Monnier pour m'avoir permis d'effectuer une thèse dans ses laboratoires.

Je tiens tout spécialement à présenter mes remerciements au Dr. P. Tissot pour son aide et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie également les professeurs W. Haerdi, D. Janjic et Ph. Javet pour avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury de thèse.

Je remercie enfin tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette thèse.

A CHRISTIANE

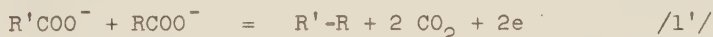
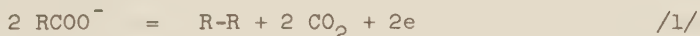
TABLES des MATIERES

1.- <u>INTRODUCTION.</u>	1
1.1.- Choix du solvant	3
1.2.- Préparation et purification du solvant et des sels utilisés.	4
1.2.1.- Purification de l'acétonitrile	4
1.2.2.- Préparation et purification de l'électrolyte support	5
1.2.3.- Préparation et purification des carboxylates	6
1.3.- Electrode de référence	8
2.- <u>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.</u>	9
2.1.- Appareillage et conditions expérimentales.	9
2.2.- Analyse de l'acétonitrile.	10
2.3.- Analyse des produits gazeux.	12
3.- <u>ETUDE THERMOANALYTIQUE.</u>	15
3.1.- Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG).	15
3.1.1.- Méthode et appareillage.	15
3.1.2.- Résultats.	16
3.2.- Décomposition thermique.	23
3.3.- Spectrométrie de masse.	24
3.4.- Conclusions de la partie thermoanalytique.	28

4.- <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE.</u>	30
4.1.- Introduction bibliographique	31
4.2.- Electrolyse préparative.	32
4.2.1.- Appareillage et mode opératoire.	32
4.2.2.- Résultats et discussion.	35
4.3.- Voltamétrie cyclique.	40
4.3.1.- Appareillage.	41
4.3.2.- Résultats et discussion.	43
4.4.- Etude à l'électrode à disque tournant.	53
4.4.1.- Appareillage.	56
4.4.2.- Préparation de l'électrode à disque tournant en platine.	59
4.4.3.- Résultats et discussion.	61
5.- <u>CONCLUSIONS.</u>	75
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	79

1.- INTRODUCTION.

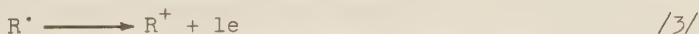
L'oxydation anodique des acides carboxyliques ou de leurs sels est, probablement, la plus connue des méthodes de synthèses utilisées en électrochimie organique. Communément nommée électrolyse de Kolbe, elle permet de préparer le produit de couplage R-R ou encore le produit asymétrique R-R', respectivement à partir de RCOO^- ou d'un mélange de deux acides RCOO^- et R'COO^- :



Sans préjuger du mécanisme, il y a formation intermédiaire d'un radical $\text{R}^{\cdot}$:



lequel peut à son tour perdre un second électron :



et former un carbocation qui peut donner naissance à divers produits après réaction avec un nucléophile ou une base.

Parmi les facteurs favorisant l'une ou l'autre de ces réactions compétitives, citons la nature et le potentiel de l'anode, la densité de courant, la nature du milieu et des substituants sur le carbone α du carboxylate (1). En particulier, la substitution par différents halogènes peut modifier de façon importante le rendement en produits de couplage. Si, par exemple, l'oxydation de l'acide trifluoroacétique en milieu aqueux fournit C_2F_6 comme

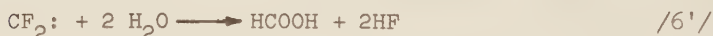
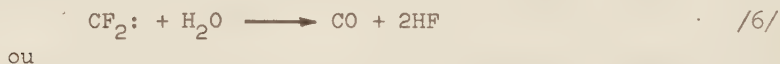
produit organique principal, l'oxydation de l'acide chlorodifluoroacétique, par contre, ne donne pas de produit de couplage (2). Le sel de sodium de ce dernier acide est couramment utilisé pour la préparation de difluorocarbène (CF_2) par thermolyse dans le diglyme à reflux (3) selon la réaction :



Dans ces conditions, le difluorocarbène donne naissance à de nombreuses réactions intéressantes comme, par exemple, une addition sur une oléfine :



Il faut éviter la présence d'eau qui réagit sur CF_2 : (4) selon :



Un des intérêts de l'oxydation électrochimique de l'anion $\text{CClF}_2\text{COO}^-$ réside dans l'obtention éventuelle de CF_2 : à température ordinaire, ce qui permettrait d'éliminer les problèmes inhérents à la stabilité thermique des différents produits de réaction et de diminuer ainsi l'importance des nombreuses réactions secondaires observées à la température de la thermolyse. S'il se forme CF_2 : il serait intéressant d'observer, lors de l'électrolyse, la formation de C_2F_4 , monomère d'importance industrielle pour la préparation du polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Nous nous sommes donc proposé, au cours de ce travail, d'étudier principalement le comportement électrochimique et la décomposition thermique du chlorodifluoroacétate de sodium. L'influence de la nature des substituants halogénés étant prépondérante, comme nous l'avons vu plus haut, nous avons également étudié comparativement le comportement électrochimique et la décomposition

thermique d'autres sels d'acides polyhalogénés tels que CF_3COONa , $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$, $\text{CFBr}_2\text{COONa}$, CCl_3COONa et CBr_3COONa .

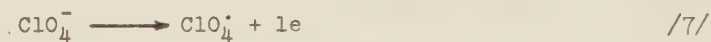
Nous n'avons pas utilisé l'eau comme solvant pour les mesures électrochimiques. En effet, outre le fait qu'elle peut réagir avec certains produits de réaction, elle présente l'inconvénient d'avoir un domaine électrochimique assez réduit (~ 1.5 V). Or on sait que les acides carboxyliques s'oxydent à des potentiels assez élevés (5) (de l'ordre de +2 à +2.8 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène) ce qui signifie que l'oxydation de l'eau masque pratiquement toute la réaction électrochimique intéressante. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un solvant non aqueux.

1.1.- Choix du solvant.

Pour être utilisable en électrochimie, le solvant doit satisfaire à certaines conditions. Tout d'abord, il faut que les espèces à étudier soient solubles dans le solvant choisi. De plus, ce solvant doit pouvoir dissoudre en quantité suffisante (généralement 10^{-1}M) un électrolyte indifférent, lequel rend la solution conductrice. La constante diélectrique du solvant doit être assez élevée, de manière à ce que la dissociation des électrolytes soit suffisante. On admet, en général, qu'elle doit être supérieure à 30. Le solvant doit encore être difficilement oxydable et réductible, pour qu'on puisse disposer d'un domaine d'électroactivité suffisant. Cette dernière condition est liée, d'ailleurs, à la nature de l'électrode et de l'électrolyte indifférent employés. L'utilisation, par exemple, de l'électrode à gouttes de mercure limite considérablement le domaine de potentiel du côté anodique à cause de l'oxydation du métal. Enfin, le solvant doit, dans la mesure du possible, être inerte vis-à-vis des espèces chimiques dissoutes.

Il n'y a pas de solvant qui réunisse toutes ces qualités, mais, parmi tous les solvants utilisables, l'acétonitrile apparaît comme l'un des plus avantageux. C'est un excellent solvant

pour de nombreux corps organiques, sa constante diélectrique est suffisamment élevée et il est, chimiquement, relativement inerte. Sa constante d'autoprotolyse vaut 3.10^{-27} (6). Il est malheureusement assez toxique, et sa pression de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour que cela présente un risque potentiel. Il est électrochimiquement très stable et les limites en tension sont imposées par l'électrolyte indifférent utilisé. Par exemple, la limite anodique obtenue sur une électrode de platine à environ +2.5 V (vs Ag/Ag⁺) lors de l'utilisation de NaClO₄ comme électrolyte support correspond à l'oxydation de l'anion perchlorate :



et à la formation de radicaux ClO₄[•], lesquels ont été mis en évidence par ESR (7). L'utilisation de tétrafluoroborates ou mieux d'hexafluorophosphates permet d'atteindre des potentiels encore plus anodiques (8).

1.2.- Préparation et purification du solvant et des sels utilisés.

L'oxydation électrochimique des sels des acides carboxyliques nécessitant des potentiels très positifs (de l'ordre de +2 à +2.8 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène), il faut que tous les produits utilisés (solvant, électrolyte support, sels étudiés) soient très purs afin d'éviter, dans la mesure du possible, un courant d'oxydation à des potentiels moins positifs que celui de l'oxydation étudiée. Les sels utilisés ont généralement été préparés directement à partir de l'acide correspondant.

1.2.1.- Purification de l'acétonitrile.

Les principales impuretés susceptibles de se trouver dans l'acétonitrile sont l'eau, divers nitriles insaturés (principalement l'acrylonitrile), l'acétamide, l'acétate d'ammonium, l'acide acétique, divers aldéhydes et amines. Parmi les nombreuses méthodes, pour éliminer ces impuretés, décrites dans la littérature,

nous avons choisi celle de O'Donnell et coll. (9) qui nous a donné les meilleurs résultats. L'eau est une impureté particulièrement gênante, surtout lors de l'utilisation de certains électrolytes support tels que Bu_4NPF_6 (10). Elle est éliminée lors de la dernière étape de la purification par distillation de l'azéotrope $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (14.2% H_2O ; p.é. 76°C) sur une colonne à 33 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 25:1. Les mesures par chromatographie en phase gazeuse montrent que cette méthode de purification est efficace et que la concentration en eau résiduelle ne dépasse pas 1 mM (figures 1 et 2).

Dans le tableau suivant figurent quelques propriétés physiques importantes de l'acétonitrile (11) :

Point d'ébullition	81.6	$^\circ\text{C}$
Point de fusion	-45.7	$^\circ\text{C}$
Pression de vapeur à 25.5°C	91.4	mm Hg
Densité à 25°C	0.77683	g cm^{-3}
Viscosité à 30°C	0.325	cP
Viscosité à 25°C^*	0.3589	cP
Constante diélectrique à 20°C	37.45	-
Moment de dipôle à 25°C	3.37	D
Conductivité spécifique à 25°C	$2 \cdot 10^{-8}$	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Toxicologie :		
dose maximale admise (MAC)	40	ppm
dose léthale	3.8	g/kg

Tableau 1. Propriétés physiques de l'acétonitrile
(* = notre mesure).

1.2.2.- Préparation et purification de l'électrolyte support.

Parmi les sels pouvant être utilisés comme électrolyte support, citons NaClO_4 , LiClO_4 , le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium et l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. Nous avons choisi ce dernier sel du fait de son grand domaine de stabilité électrochimique, particulièrement du côté anodique (8).

L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) est préparé à partir d'une solution aqueuse de Bu_4NBr Fluka et d'une quantité équimoléculaire d'acide hexafluorophosphorique Fluka. Après plusieurs lavages du précipité à l'eau froide, le sel est recristallisé trois fois dans l'alcool, séché à la trompe à eau puis à la pompe à palette pendant une nuit à environ 100°C . Le rendement de la préparation est d'environ 80%. L'absence d'ions bromures est vérifiée par adjonction d'une solution de AgNO_3 à une solution de Bu_4NPF_6 dans l'acétonitrile. La solubilité de ce sel est plus grande que 0.1 M, concentration que nous avons utilisée lors de nos études électrochimiques. La conductivité d'une telle solution a été mesurée au moyen d'un pont de conductivité Pye (fréquence = 1 kHz). Nous avons trouvé une valeur de $1.19 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 25°C . Nous avons déterminé, d'autre part, la viscosité cinématique de la solution, cette valeur étant utilisée dans les équations de l'électrode tournante (cf 4.4.-). La mesure a été effectuée au moyen d'un viscosimètre d'Ostwald. A 25°C la viscosité cinématique vaut 0.4955 centistokes ou $0.4955 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

1.2.3.- Préparation et purification des carboxylates.

La plupart de ces sels ont été préparés par neutralisation de l'acide correspondant par une base appropriée. Pour éviter toute décomposition observée en milieu basique, nous avons introduit la solution alcaline goutte à goutte dans l'acide en assurant une bonne agitation et utilisé un léger excès d'acide. Après recristallisation les sels ont été étudiés par analyse thermique différentielle (cf chapitre 3.).

Chlorodifluoroacétate de sodium.

L'acide chlorodifluoroacétique (Koch-Light Lab.) est neutralisé par une solution de NaOH dilué. La solution est ensuite évaporée sous vide et le sel est recristallisé trois fois dans l'alcool et séché sous vide à 50°C .

Trifluoroacétate de sodium.

Ce sel a été préparé au laboratoire (12) par neutralisation de l'acide trifluoroacétique par le carbonate de sodium. La solution est évaporée sous vide et le sel est recristallisé à partir d'un mélange éthanol-chloroforme.

Bromodifluoro- et dibromofluoroacétate de sodium.

Les acides correspondants sont tout d'abord préparés par la méthode de Cohn et coll. (13) à partir du 1,1-difluoroéthylène (J.T. Baker). Les sels sont ensuite préparés par neutralisation des acides par une solution de bicarbonate de sodium, séchés sous vide à température ordinaire et utilisés sans recristallisation. Ces sels étant peu stables en solution aqueuse, nous avons vérifié qu'il n'y a pas de décomposition au cours de la neutralisation, en retransformant le sel en acide par un excès d'HCl, extraction de l'acide à l'éther et nouvelle neutralisation. Le produit obtenu présente les mêmes caractéristiques (ATD) que le sel de départ.

Trichloroacétate de sodium.

Le produit technique Fluka (>98%) est recristallisé dans un mélange alcool-chloroforme, puis séché sous vide à température ordinaire.

Tribromoacétate de sodium.

Ce sel est obtenu en neutralisant l'acide (Fluka purum) en solution dans l'alcool par une solution alcoolique d'éthanolate de sodium préparé par réaction du sodium métallique sur l'alcool sec. Le sel est ensuite séché sous vide à température ordinaire.

1.3.- Electrode de référence.

Nous avons utilisé, tout au long de ce travail, Ag/Ag^+ (ClO_4^-) 10^{-2}M en solution dans l'acétonitrile comme électrode de référence, à laquelle tous les potentiels donnés dans ce travail sont rapportés. Son potentiel est de +0.3 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (11). Par rapport à cette dernière, elle présente le grand avantage de ne pas poser de problème de contamination de la solution par l'eau de l'électrode de référence et d'éliminer les problèmes liés aux potentiels de jonction eau-acétonitrile.

2.- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

2.1.- Appareillage et conditions expérimentales.

Nous avons utilisé un chromatographe Hewlett-Packard modèle 5750 muni à la sortie des colonnes d'un séparateur de gaz (splitter) permettant l'emploi simultané d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Ce dispositif nous permet de distinguer aisément les corps organiques, auxquels le FID est très sensible, des corps inorganiques, tels que CO_2 ou H_2O , qui ne donnent pas de signal sur ce détecteur. Le chromatographe est également équipé d'une vanne à gaz (HP-19021 A) à deux compartiments de 0.5 cc dont on peut régler la température.

Les conditions étaient généralement les suivantes :

Colonnes : acier 1/8" x 2.5 m.

Garnissage : Porapak Q 80-100 mesh.

Température des colonnes : isotherme à 130°C, 80°C ou 170°C suivant les cas ; en programmation : 2 min à 130°C, 130-200°C à 8°C/min, 4 min à 200°C.

Splitter : rapport de séparation FID/TCD : 1/10.

Gaz vecteur : Hélium, 50 cc/min.

FID : température du détecteur : 250°C

débit : H_2 : 40 cc/min, Air : 300 cc/min, gaz d'appoint :

N_2 : 50 cc/min.

sensibilité maximum : 1 mV = 10^{-12} A.

TCD : température du détecteur : 200°C

courant du filament : 195 mA

Température de la vanne à gaz : 130°C

Température de la chambre d'injection : 150°C

Les enregistreurs ont une sensibilité de 1 mV à fond d'échelle.

2.2.- Analyse de l'acétonitrile.

Des courbes d'étalonnage ont été établies en injectant des quantités variant de 0.5 à 10 μ l de différents mélanges H_2O-CH_3CN de manière à vérifier que le facteur de réponse relatif (autrement dit la sensibilité relative) de l'eau par rapport à l'acétonitrile reste constant. Pour une température des colonnes de 170°C, le temps de rétention de l'eau (mesuré à partir du début du pic de de l'air) est de 61 s et celui de l'acétonitrile de 217 s. En moyenne, la concentration de l'eau dans l'acétonitrile puriss Fluka avant purification est de 7-10 mM. Après purification, cette quantité est inférieure à 1 mM.

A part la mesure de la quantité d'eau présente, l'analyse chromatographique permet de tester qualitativement l'acétonitrile employé, grâce surtout au FID. Les figures 1 et 2 montrent les résultats obtenus respectivement sur TCD et sur FID. La courbe 1 représente le chromatogramme de l'acétonitrile puriss Fluka. On remarque en FID la présence de nombreuses impuretés organiques à l'état de traces. Bien entendu, de par son principe de fonctionnement même, le FID n'est pas sensible à l'eau. La courbe 2 montre un chromatogramme de l'acétonitrile après purification par la méthode décrite sous 2.1.-. Les impuretés organiques ont totalement disparu et le pic de l'eau diminue de façon appréciable. Enfin, sur la courbe 3, nous pouvons voir que l'adjonction de Bu_4NPF_6 n'apporte aucune nouvelle impureté et n'augmente que peu la quantité d'eau résiduelle.

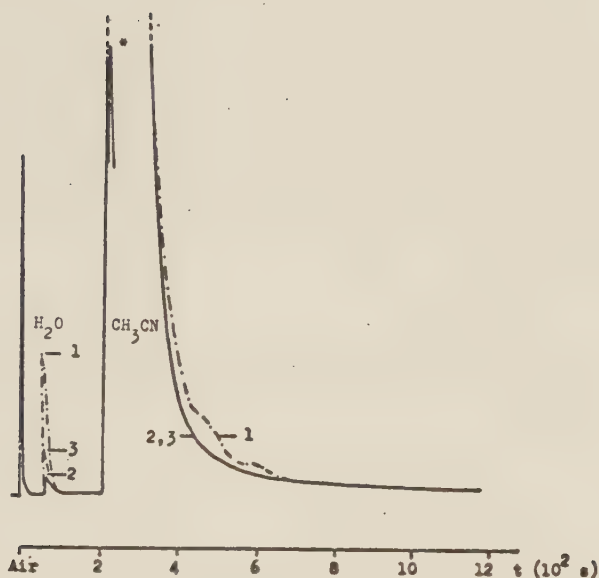


Figure 1. Analyse de l'acétonitrile sur TCD. 1 : acétonitrile Fluka Puriss ; 2 : acétonitrile purifié ; 3 : acétonitrile purifié + 0.1 M Bu_4NPF_6 . * = sommet du pic de CH_3CN , sensibilité réduite 64 fois.

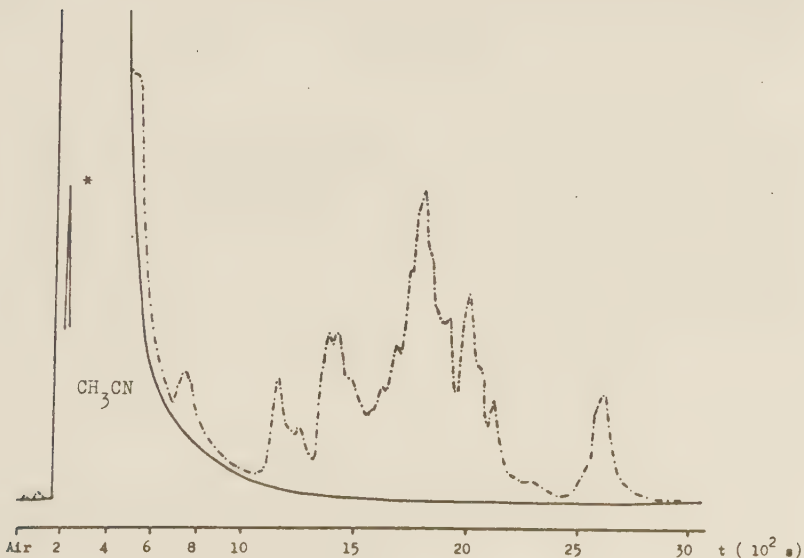


Figure 2. Analyse de l'acétonitrile sur FID. --- acétonitrile Fluka puriss, — acétonitrile purifié et acétonitrile purifié + 0.1 M Bu_4NPF_6 . * : sommet du pic de CH_3CN , sensibilité réduite 10^3 fois.

2.3.- Analyse des produits gazeux.

Nous disposions des gaz purs suivants : CO_2 , CHClF_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_2F_6 et CHF_3 . C_2F_4 , quant à lui, a été préparé par décomposition thermique de tournures de PTFE à 600°C sous un vide d'environ 1 mm Hg. Dans ces conditions, on obtient C_2F_4 avec une pureté meilleure que 98% (14). C_2F_4 est recueilli ensuite dans une trappe refroidie à l'air liquide.

Pour l'étalonnage, nous avons injecté, au moyen de seringues à gaz "PS-Pressure-Lock" de 50, 100 et 1000 μl , divers mélanges de gaz à analyser dilués dans l'hélium ; la hauteur des pics chromatographiques ainsi obtenus a été portée sur un diagramme en fonction du volume. Nous avons également préparé ces mélanges dans une burette à gaz, ce qui nous permettait de les injecter directement au moyen de la vanne à gaz du chromatographe. Dans ce cas, nous avons appliqué un facteur expérimental de correction rendant compte de la température et de la pression régnant dans la vanne à gaz. Cette manière de faire a l'avantage d'être beaucoup plus proche des conditions d'analyse des gaz lors des électrolyses et permet de supprimer l'influence de la technique d'injection que l'on observe lors de l'utilisation de seringues.

Les courbes d'étalonnage sont toutes linéaires, dans l'intervalle de concentration étudié, et passent par zéro. Le tableau suivant donne les réponses des détecteurs exprimées en $\text{mV}/\mu\text{l}$ à sensibilité maximum pour les deux détecteurs et mesurées à 25°C et 760 mm Hg :

T _{col} (°C)	Substance	t _r (s)	R (mV/μl)	
			TCD	FID
130	Début du pic de l'air	0	-	0
	CO ₂	16.5	0.376	0
	CHClF ₂	128	0.215	5.76
	C ₂ Cl ₂ F ₄	288	0.037	2.00
	C ₂ F ₄	24	0.185	14.6
80	Début du pic de l'air	0	-	0
	CO ₂	48	0.293	0
	C ₂ F ₆	48	0.377	0.64
	CHF ₃	72	0.254	3.80
	C ₂ F ₄	61.5	0.132	10.3

Tableau 2. Réponse des détecteurs en fonction de la nature du gaz. T_{col} = température des colonnes du chromatographe, t_r = temps de rétention mesuré depuis le début du pic de l'air, R = réponse des détecteurs à sensibilité maximum, TCD = détecteur à conductivité thermique, FID = détecteur à ionisation de flamme.

Remarquons que, vu l'emploi d'un splitter, la réponse effective du FID est en réalité dix fois plus élevée.

De plus, nous avons dosé le CO₂ par barbotage du gaz à analyser dans une solution de Ba(OH)₂. Le carbonate de baryum précipite et on titre l'excès d'hydroxyde par HCl 0.1 N en présence de phénolphthaléine comme indicateur. La différence entre l'analyse chromatographique et l'analyse chimique pour CO₂ ne dépasse pas 3%.

Ne disposant pas de produits de référence bromofluorés, nous n'avons pas pu tracer de courbe d'étalonnage. Nous avons pu, cependant, déterminer qualitativement les produits formés en

basant sur le travail de Rotsche (15), et faire des estimations semi-quantitatives en comparant la surface des pics obtenus avec celle des produits chlorofluorés. La nouvelle colonne préparée à cette occasion nous a été utile, d'autre part, pour l'identification de certains produits chlorofluorés qui n'étaient pas élués sur la colonne utilisée précédemment :

$T_{col} = 25^{\circ}C$		$T_{col} = 90^{\circ}C$	
Référence : Isopentane		Référence : Benzène	
Substance	t_r	Substance	t_r
Isopentane	1.00	Benzène	1.00
C_2F_4	0.01	$C_2F_4Br_2$	0.23
CHF_2Br	0.62	$C_3F_6Br_2$	0.39
CF_2Br_2	2.12	$C_2H_2F_2Br_2$	1.59
CF_2Cl_2	0.21		
C_2F_3Cl	0.16		

Tableau 3. Temps de rétention relatifs de divers produits fluorobromés et fluorochlorés sur colonne à 31% DC 703/chromosorb P.

3.- ETUDE THERMOANALYTIQUE.

Nous avons entrepris cette étude dans le but d'apporter quelques éclaircissements sur le comportement à la chaleur des différents carboxylates substitués. En effet, si certains d'entre eux ont souvent été utilisés en solution pour la préparation des dihalogénocarbènes, il n'existe actuellement que peu de données dans la littérature concernant leur stabilité thermique ainsi que leurs mécanismes de décomposition.

Nous avons particulièrement étudié le chlorodifluoro- et le bromodifluoroacétate de sodium en les comparant au trifluoroacétate de sodium étudié précédemment dans notre laboratoire (12). Succintement, nous avons encore étudié le comportement thermique du dibromofluoro-, du trichloro- et du tribromoacétate de sodium.

3.1.- Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG).

3.1.1.- Méthode et appareillage.

L'ATD est une méthode dynamique qui permet, au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement, de détecter les variations d'enthalpie liées aux transformations physiques ou chimiques du système étudié. De son côté, la TG permet de déterminer la variation de la masse d'un système sous l'effet de la température. Ces mesures ont été effectuées avec un thermoanalyseur Mettler TA 1, qui permet l'enregistrement simultané des courbes d'ATD et de TG.

Pour tous les sels étudiés, nous avons utilisé les conditions

suivantes : poids de l'échantillon et de la référence (Al_2O_3) :
environ 10 mg
creusets : platine
taux de chauffage : $4^\circ\text{C}/\text{min}$
atmosphère : Argon (10 ml/min).

Dans le cas du chlorodifluoro- et du bromodifluoroacétate de sodium, nous avons également effectué une étude sous vide ($\sim 10^{-5}$ mm Hg) et une étude en thermogravimétrie isotherme, à une température légèrement inférieure à la température de décomposition déterminée dans les conditions dynamiques à pression ordinaire. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'enregistrer la courbe ATD, mais uniquement la courbe TG. Ces essais sous vide ont été réalisés afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par TG et par chromatographie en phase gazeuse (cf 3.2.-) avec l'analyse des produits de décomposition effectuée par spectrométrie de masse, sous vide naturellement, à différentes températures (cf 3.3.-).

Un des avantages de l'association ATD-TG est de permettre de distinguer immédiatement entre un phénomène physique (fusion, solidification, etc ...) et un phénomène chimique (déshydratation, décomposition, etc ...).

3.1.2.- Résultats.

La figure 3 présente une courbe expérimentale ATD-TG obtenue avec le chlorodifluoroacétate de sodium. Les résultats des courbes ATD-TG à pression ordinaire sont donnés, pour tous les sels, dans le tableau 4, page suivante. nous y avons joint les résultats concernant le trifluoroacétate obtenus dans notre laboratoire (12).

Ces résultats montrent que, contrairement à tous les autres sels le chlorodifluoro- et le bromodifluoroacétate de sodium se décomposent en deux étapes distinctes. Dans le cas des chlorodifluoroacétates, il semble que seul le sel de sodium présente cette particularité (16).

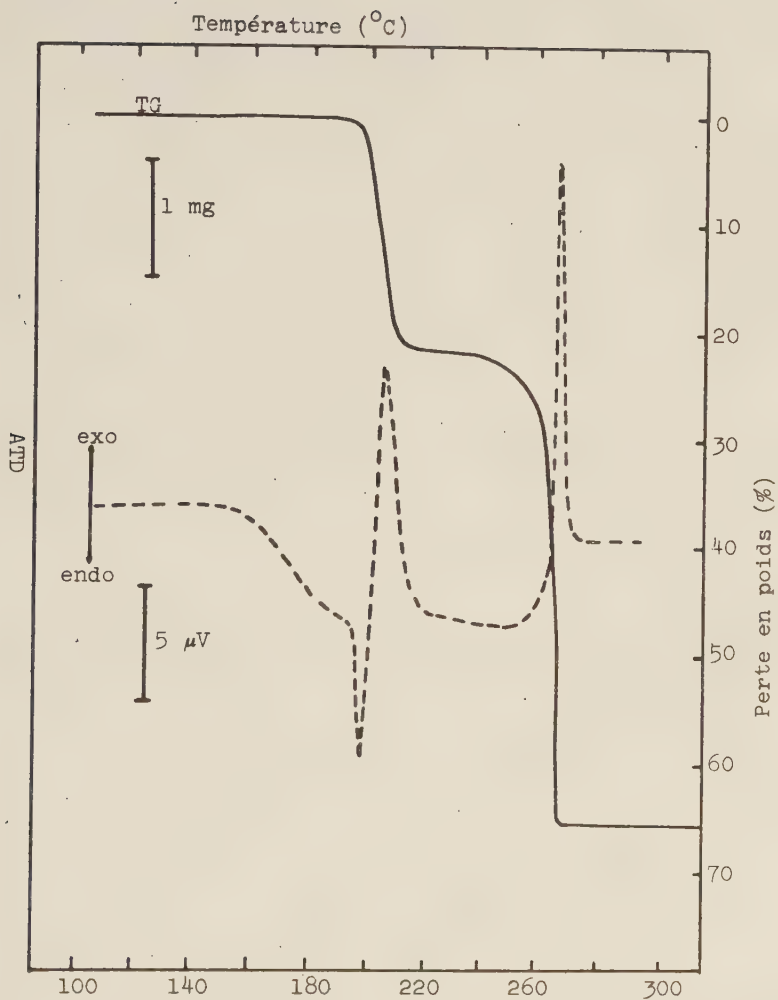
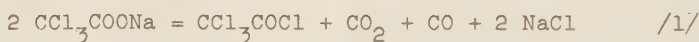


Figure 3. $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$: ATD et TG à pression ordinaire ($4^\circ\text{C}/\text{min}$).

	p.f. (°C)	D 1			D 2			Perte en poids totale (%)
		T ₁ (°C)	T _{fin} (°C)	Perte en poids (%)	T ₁ (°C)	T _{fin} (°C)	Perte en poids (%)	
CF ₃ COONa	207	207	267	67.6				67.6
CF ₂ ClCOONa	194	194	216	21.3	219	268	42	63.3
CF ₂ BrCOONa	183	183	194	20.9	197	236	36.6	57.5
CFBr ₂ COONa	-	184	235	78.1				78.1
CCl ₃ COONa	-	160	188	65.7				65.7
CBr ₃ COONa	-	156	224	66				66

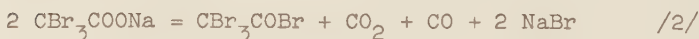
Tableau 4. Comportement thermique des acétates de sodium polyhalogéné-substitués, déterminé par ATD et TG couplées.
D 1, D 2 : respectivement première et deuxième étape de la décomposition ; T₁ : température initiale de la décomposition ; T_{fin} : température finale de la décomposition ; température maximum des essais : 300°C.

Dans le cas des acétates substitués entièrement par un même halogène, les pertes en poids obtenues correspondent aux équations :



perte en poids observée : 65.7%

théorique : 68.5%



perte en poids observée : 66%

théorique : 67.7%

Comme dans le cas du trifluoroacétate, le léger déficit observé est probablement dû à la formation de produits halogénocarbonés, dont la présence expliquerait la coloration noire à beige du résidu.

Pour les acétates substitués par plusieurs halogènes il n'est pas possible, a priori, d'écrire la stoechiométrie de la réaction : on trouve, dans le résidu, un mélange des différents halogénures de sodium (voir RX, page 22). En admettant que ceux-ci sont les

seuls produits dans le résidu, et à partir des pertes en poids observées, il est possible de calculer les proportions des différents sels dans le résidu. Par exemple, dans le cas du chlorodifluoroacétate de sodium, à partir de n moles de $\text{CClF}_2\text{COONa}$, on trouve dans le résidu :

$$n \cdot x \text{ moles } (\text{NaCl}) + n \cdot (1-x) \text{ moles NaF} \quad /3/$$

En tenant compte des poids moléculaires et du reste (a) exprimé en % en poids du sel de départ, on obtient :

$$n \cdot x \cdot \text{PM} (\text{NaCl}) + n \cdot (1-x) \cdot \text{PM} (\text{NaF}) = n \cdot \frac{a}{100} \cdot \text{PM} (\text{CF}_2\text{ClCOONa}) \quad /4/$$

et en réarrangeant l'équation précédente après simplification :

$$x = \frac{1.525 \cdot a - 42}{16.5} \quad /5/$$

où x est égal au rapport $\left(\frac{\text{moles de NaCl dans le résidu}}{\text{moles de } \text{CClF}_2\text{COONa de départ}} \right)$

Pour les autres sels, les équations s'obtiennent d'une manière analogue. A partir de ces équations et des résultats expérimentaux, on obtient la composition des résidus suivante (% molaire) :

pour le chlorodifluoroacétate de sodium : 84.7% NaCl et 15.3% NaF
pour le bromodifluoroacétate de sodium : 68.4% NaBr et 31.6% NaF
pour le dibromofluoroacétate de sodium : 23.8% NaBr et 76.2% NaF.

L'encombrement stérique joue probablement un rôle, comme le montre la différence importante de composition du résidu entre le bromodifluoro- et le dibromofluoroacétate.

Nous avons examiné un peu plus en détail le comportement thermique du chlorodifluoro- et du bromodifluoroacétate puisqu'ils sont les seuls à se décomposer en 2 étapes. Dans le tableau 5, page suivante, sont donnés les résultats obtenus pour le chlorodifluoroacétate à pression ordinaire, sous vide et en TG isotherme. On observe dans tous les cas, une décomposition en 2 étapes. Les conditions expérimentales n'ont pratiquement pas d'influence sur les

pertes en poids observées au cours de ces étapes. Seuls changeant la température, qui diminue de 25-30°C lorsque la décomposition a lieu sous vide, et le temps nécessaire à cette décomposition qui peut atteindre plusieurs heures lors de l'expérience réalisée en isotherme.

	Conditions :	Pression ordinaire (Ar) 4°C/min	Vide 4°C/min	Pression ordinaire (Ar) Isotherme (180°C)
D 1	T _i (°C)	194	167	Perte en poids très lente (palier à environ 20-25%).
	T _{fin} (°C)	216	188	
	Perte en poids (%)	21.3	21.1	
D 2	T _i (°C)	219	197	
	T _{fin} (°C)	268	247	
	Perte en poids (%)	42	40.6	
D 1 + D 2	Perte en poids totale (%)	63.3	61.7	64

Tableau 5. Comportement thermogravimétrique du chlorodifluoroacétate de sodium, sous trois conditions différentes. D 1. D 2 respectivement première et deuxième étape de la décomposition ; T_i : température initiale de la décomposition ; T_{fin} : température finale de la décomposition

Remarquons toutefois que sous vide (figure 4) il y a un gain de poids apparent précédant chaque étape de la décomposition. Nous attribuons ce phénomène à un effet de réaction dû aux gaz dégagés au cours de la décomposition. Rappelons que la décomposition a lieu dans un creuset ouvert à sa partie supérieure. Cet effet n'apparaît pas à pression ordinaire. Ceci est probablement dû à une vitesse de décomposition moins élevée et surtout à un effet d'amortissement de la balance par le gaz inerte (Argon) contenu dans son enceinte.

Ces résultats semblent indiquer qu'il existe un composé intermédiaire identique pour les trois expériences et de composition

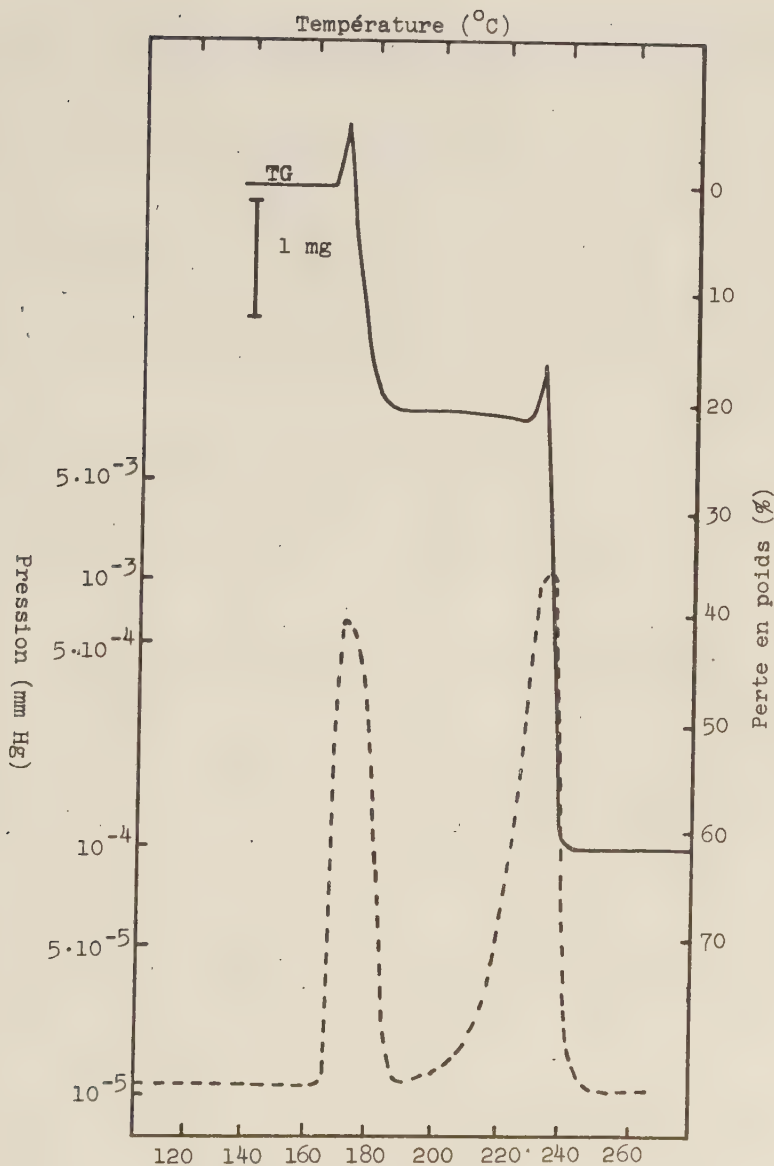


Figure 4. $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$: TG sous vide ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

probablement bien définie ; une étude aux rayons X ne nous a cependant pas permis d'identifier celui-ci.

Les résultats du bromodifluoroacétate de sodium sont tout à fait similaires (tableau suivant). Ici également la décomposition procède en deux étapes, qui ne varient que peu avec les conditions expérimentales. Le vide a la même influence sur la température de décomposition que dans le cas précédent (baisse de 25-30°C). Enfin, en isotherme, la décomposition se passe également en deux étapes, le palier intermédiaire étant toutefois, comme dans le cas précédent, moins bien marqué.

	Conditions :	Pression ordinaire (Ar) 4°C/min	Vide 4°C/min	Pression ordinaire (Ar) Isotherme (175°)
D 1	T ₁ (°C)	183	153	Perte en poids très lente (palier à environ 20-25%).
	T _{fin} (°C)	194	169	
	Perte en poids (%)	20.9	20.6	
D 2	T ₁ (°C)	197	171	
	T _{fin} (°C)	236	217	
	Perte en poids (%)	36.6	35.3	
D 1 + D 2	Perte en poids totale (%)	57.5	56.9	58.6

Tableau 6. Comportement thermogravimétrique du bromodifluoroacétate de sodium, sous trois conditions différentes. D 1, D 2 : respectivement première et deuxième étape de la décomposition ; T₁ : température de début de décomposition ; T_{fin} : température de fin de décomposition.

Les résidus des décompositions ont été soumis à l'analyse par rayons X. Dans le cas du chlorodifluoro- et du bromodifluoroacétate de sodium, ces analyses montrent que les résidus sont composés

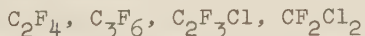
uniquement d'un mélange de fluorure et de chlorure (ou de bromure) de sodium. Pour les autres sels, outre les raies correspondant aux halogénures alcalins, on en trouve encore de nombreuses autres, dues probablement à la présence de polymères halogéno-carbonés.

3.2.- Décomposition thermique.

Nous avons analysé les produits gazeux de décomposition par chromatographie en phase gazeuse. Les sels à décomposer sont placés dans un tube de verre chauffé à l'aide d'un four dont la température est régulée au moyen d'un contrôleur électronique Plasmatic (Philips). Dans le bouchon fermant le tube de verre sont aménagées une entrée et une sortie de gaz permettant d'entraîner les produits gazeux au moyen d'un courant d'hélium dans la vanne à gaz du chromatographe.

Cette étude, dont les résultats ne sont que qualitatifs, a concerné essentiellement le chlorodifluoroacétate de sodium. Lors de sa décomposition en solution, ce sel produit du CF_2 (17), mais la décomposition de ce sel à l'état solide a, semble-t-il, été peu étudiée. On sait, toutefois, qu'il est possible de former du PTFE par chauffage des sels des métaux alcalins de l'acide chlorodifluoroacétique entre 100 et 500°C, CF_2 étant l'intermédiaire (18).

Tout d'abord, nous avons chauffé très rapidement l'échantillon jusqu'à 325°C, c'est-à-dire jusqu'à décomposition totale. La chromatographie en phase gazeuse nous a permis de mettre en évidence CO , CO_2 et divers corps organiques, dont 4 sont importants :



Parmi les pics moins importants, nous avons encore pu identifier $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ et C_4F_8 . Comme ils sont très réactifs, le chlorure et le fluorure d'acide, formés au cours de la réaction, se décomposent (en tout cas dans la colonne du chromatographe) et ne sont, par conséquent, pas détectables. A plus basse température (200°C pendant

5 min), nous ne détectons que 4 corps organiques, qui sont d'ailleurs les 4 corps les plus importants cités plus haut. Cependant, comme la quantité de ces corps est beaucoup moins grande (la limite de sensibilité du détecteur est presque atteinte), nous ne pouvons pas en conclure que les autres produits ne se forment pas.

Le comportement du bromodifluoroacétate de sodium est très semblable. On observe également, lors de la décomposition, la formation de CO, de CO₂ et de plusieurs produits organiques et nous avons pu identifier :



En résumé, la décomposition thermique de ces deux sels conduit à la formation de nombreux corps fluoro-halogénés. Les produits les plus importants sont cependant C₂F₄ et, dans une moindre mesure, C₃F₆. Il est évident qu'il faudrait disposer de toute une série de produits de référence, pour pouvoir établir des résultats quantitatifs. A cette condition, il serait possible d'indiquer un mécanisme rendant compte de l'influence de la température sur les produits de décomposition et, peut-être, d'identifier les produits correspondant à l'étape intermédiaire.

3.3.- Spectrométrie de masse.

Nous avons examiné les produits de la décomposition de CF₂ClCOONa et de CF₂BrCOONa par spectrométrie de masse. La substance à étudier était placée directement dans la source du spectromètre de masse (Varian Mat-SM 1-BH) et pyrolysée par chauffage progressif. Une décomposition sous vide, telle qu'elle se produit dans le spectromètre, n'est pas nécessairement identique à la réaction réalisée sous pression atmosphérique ; c'est la raison pour laquelle nous avons établi les courbes TG sous vide. Cependant, comme les pertes en poids ne varient pratiquement pas avec la pression (cf 3.1.2.-), on peut admettre (sans tenir compte des fragmentations et des réarrangements) que les produits primaires de la décomposition sont les mêmes.

Un exemple de spectre de masse, obtenu avec le chlorodifluoroacétate de sodium, est représenté dans la figure suivante. La hauteur des pics a été normalisée en prenant le pic le plus intense, c'est-à-dire $C^{35}ClF_2$, comme pic de base égal à 100.

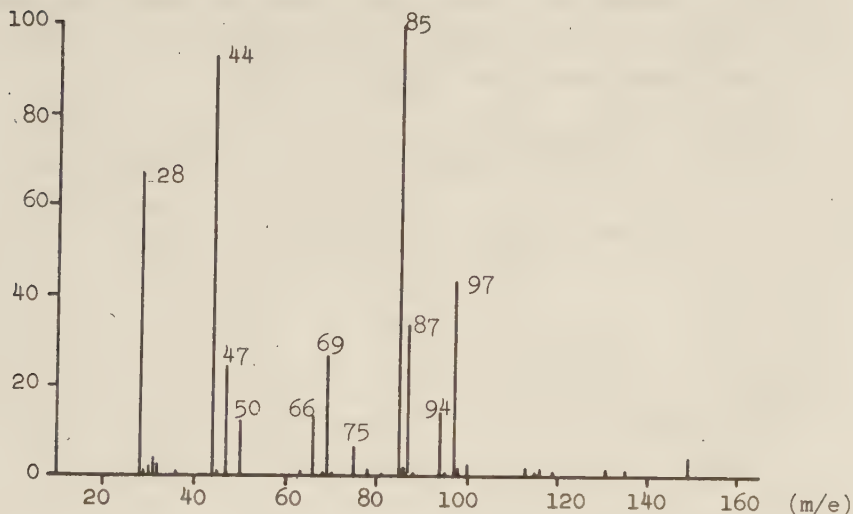


Figure 5. ($CClF_2COONa$: Spectre de masse des produits de pyrolyse à $225^\circ C$).

Nous avons représenté dans le tableau 5, page suivante les résultats obtenus lors de la pyrolyse du chlorodifluoroacétate à deux températures différentes.

Ces résultats confirment la présence de CO et de CO_2 observée par chromatographie en phase gazeuse. Les fragments CF_2COF^+ et COF^+ ainsi que $CClFCOF^+$ montrent qu'il se forme du fluorure d'acide au cours de cette décomposition. A $m/e = 148$ pourrait correspondre le pic moléculaire $CF_2^{35}ClCO^{35}Cl^+$, c'est-à-dire le chlorure d'acide. Comme le pic est peu intense, il n'est pas possible de confirmer son identité par l'existence de deux autres pics associés à $m/e = 150$ et $m/e = 152$ correspondant à $CF_2^{37}ClCO^{35}Cl^+$ et $CF_2^{37}ClCO^{37}Cl^+$,

dont l'intensité devrait correspondre respectivement aux 2/3 et à 1/9 du pic principal. La formation de C_2F_4 et de CF_2 est confirmée par la présence des pics à $m/e = 50$ et 100. Un des inconvénients de la spectrométrie de masse est la possibilité de réarrangements pendant le processus de ionisation. Ainsi, par exemple, la présence de CF_3^+ (19) dans le spectre ne signifie pas que cet ion est présent dans la molécule non ionisée.

Ions probables	m/e	intensité relative ($C^{35}ClF_2 = 100$)	
		170°C	225°C
CO^+	28	15	67
CF^+	31	2	3
CO_2^+	44	26	93
COF^+	47	4	25
CF_2^+	50	2	12
$CF_2O, C^{35}ClF^+$	66	2	13
$C^{37}ClF^+$	68	0,5	1
CF_3^+	69	12	26
CF_3COO^+	75	0	7
$C^{35}ClF_2^+$	85	100	100
$C^{37}ClF_2^+$	87	33	33
CF_2COO^+	94	1	14
CF_2COF^+	97	53	43
$C_2F_4^+$	100	1	2
$C^{35}ClFCOF^+$	113		1
$C^{37}ClFCOF^+$	115		0,3
$C_2F_5^+$	119		1
$C_3F_5^+$	131		2
$C_2F_4^{35}Cl^+$	135		3
$C_2F_4^{37}Cl^+$	137		1
$CF_2^{35}ClCO^{35}Cl^+ (?)$	148		4

Tableau 5. Masse et intensité relative des différents fragments de la décomposition de $CF_2ClCOONa$ à deux températures.

Les résultats du bromodifluoroacétate sont représentés dans le tableau suivant :

Ions Probables	m/e	Intensité relative ($\text{CO}_2 = 100$)				
		162°C	170°C	180°C	190°C	200°C
CO^+	28	77	89	64	75	60
CF^+	31	13	17	14	18	11
CO_2^+	44	100	100	100	100	100
COF^+	47	24	44	39	69	54
CF_2^+	50	17	19	15	25	16
COF_2^+	66				10	11
CF_3^+	69	27	27	17	34	24
CF_2CO^+	78	2	3	5	4	2
$^{79}\text{Br}^+$	79	7	8	3	6	4
$^{81}\text{Br}^+$	81	7	9	4	5	11
CF_2COO^+	94	2	9	5	16	16
CF_2COF^+	97	62	48	22	45	43
C_2F_4^+	100				4	5
$\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$	129	57	38	19	45	40
$\text{CF}_2^{81}\text{Br}^+$	131	57	63	42	45	39
$\text{CF}_2^{79}\text{BrCOF}^+$	176	21	15	7	16	16
$\text{CF}_2^{81}\text{BrCOF}^+$	178	21	17	6	16	15

Tableau 6. Masse et intensité relative des différents fragments de la décomposition de $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$, à plusieurs températures (pic de base : $\text{CO}_2 = 100$).

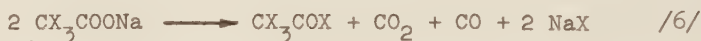
Comme dans le cas du $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$, il se dégage du CO et du CO_2 , le pic de celui-ci étant légèrement plus grand que le pic de celui-là. La présence de COF^+ , CF_2COF^+ et de $\text{CF}_2\text{BrCOF}^+$ confirme la formation du fluorure d'acide. Il existe encore des pics de masse supérieure à celle des pics donnés dans le tableau : 197, 226, 228, 263, 279, 281, 313, 373, 375, mais, en aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence un fragment comportant 2 Br (3 pics). Il se

forme donc, probablement, peu de bromure d'acide.

3.4.- Conclusions de la partie thermoanalytique.

Bien que cette étude n'ait apporté que peu de résultats quantitatifs, nous avons pu, cependant, décrire qualitativement le comportement à la chaleur de ces différents sels.

Les sels substitués entièrement par un même halogène semblent se décomposer de manière identique et les pertes de poids obtenues concordent bien, comme dans le cas des trifluoroacétates, avec l'équation :

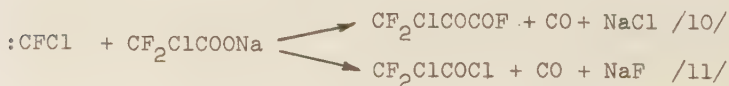
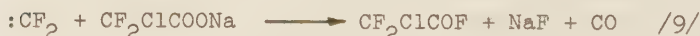
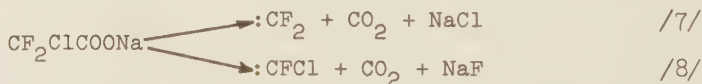


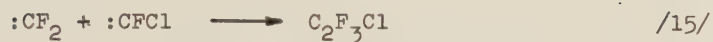
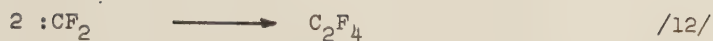
X = Cl, Br

Nous observons systématiquement un léger déficit par rapport à la stoechiométrie de la réaction et il est attribué à la formation de produits halogéno-carbonés, responsables de la couleur noire-beige des résidus.

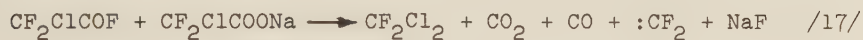
La TG a montré que la décomposition de $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$ et de $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$ se passe en deux étapes. L'examen aux rayons X des résidus de cette décomposition montre que ceux-ci contiennent uniquement le mélange NaCl-NaF ou NaBr-NaF. La chromatographie en phase gazeuse a montré qu'il se formait de nombreux corps organiques et particulièrement beaucoup de C_2F_4 .

D'après ces résultats et les observations réalisées en spectrométrie de masse, on peut envisager, en prenant comme exemple $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$, la série de réactions suivantes :





La formation importante de CF_2Cl_2 est peut-être due à une réaction complexe de ce type :



4.- ETUDE ELECTROCHIMIQUE.

Cette étude a été entreprise en ayant en vue deux objectifs principaux : premièrement, nous avons voulu examiner l'influence, sur les produits de l'oxydation anodique, de la présence de divers substituants halogénés sur le carbone α de l'acétate de sodium. En effet, le rendement en produits de couplage de la réaction de Kolbe dépend largement des substituants en α (cf 4.1.-). C'est essentiellement par électrolyse préparative et analyse par chromatographie en phase gazeuse que cette étude a été réalisée. Le second objectif était l'étude des mécanismes chimiques et électrochimiques ayant lieu à l'anode. Pour ce faire, nous avons utilisé diverses techniques électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et l'électrode à disque tournant.

Nous avons utilisé le platine comme électrode de travail et comme contre-électrode. Nous avons toutefois tenté quelques essais avec une anode en graphite pyrolytique dans le but de favoriser l'oxydation du radical alkyle en carbocation par la perte d'un deuxième électron. Ce matériau s'est cependant révélé inutilisable à un potentiel supérieur à +0.8 V à cause de l'oxydation du graphite.

Parmi tous les sels décrits précédemment, le tribromo-, le trichloro- et le dibromofluoroacétate de sodium se sont montrés particulièrement instables dans l'acétonitrile, la solution devenant brune très rapidement après leur mise en solution. Le dégagement de CO_2 , observé lors de cette décomposition, est important et empêche ainsi toute mesure quantitative. Nous n'avons pas tenté d'analyser les autres produits de ces décompositions. Aussi avons-nous limité notre étude électrochimique aux trifluoro-, chlorodifluoro- et bromodifluoroacétate de sodium.

4.1.- Introduction bibliographique.

Les travaux concernant l'électrolyse de Kolbe sont extrêmement nombreux (1) (20). Toutefois, à l'exception de l'acide trifluoroacétique et de ses sels, les acétates substitués en α par un ou plusieurs halogènes n'ont que peu été étudiés. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus par divers auteurs lors de l'électrolyse de Kolbe d'acides ou d'acétates substitués comportant au moins un halogène en α , en y joignant quelques résultats concernant les acétates non substitués.

	Milieu	Rendement faradaïque (%)			Réf.
		CO ₂	R-R	autres	
CH ₃ COONa	CH ₃ CN/Bu ₄ NC10 ₄	91	77	CH ₄ 3.7%	21
CH ₃ COONa	MeOH	94	93.5		22
CH ₃ COONa	H ₂ O	92	90.5		22
CF ₃ COONa	H ₂ O	50-60	30-35	(CF ₃) ₂ O ₂ , HF*	23
CF ₃ COONa	CF ₃ COOH	47	26	CF ₄ , CO**	24
CF ₃ COOK	CF ₃ COOH	94	85-96	CF ₄ < 2%	25
CF ₃ COOK	H ₂ O		25		25
CF ₃ COOK/Na	fondu	100	67	CF ₄ , C ₃ F ₈	12
CF ₃ COOH	H ₂ O	70	25	CF ₄ , O ₂ , (CF ₃) ₂ O ₂ *	2
CF ₂ ClCOOH	H ₂ O	55	0	CCl ₂ F ₂ 5%, Cl ₂ , O ₂ , HF	2
CCl ₃ COOH	H ₂ O		0	CCl ₃ COOCCl ₃	26
CH ₂ XCOOH	H ₂ O		0	CH ₂ XCOOCH ₂ X CO ₂ , HX	27
CH ₂ XCOOH	MeOH		0		28

X = F, Cl, Br, I ; * % du gaz anodique ; ** % du gaz total.

Tableau 7. Rendements faradaïques lors de l'électrolyse de Kolbe pour divers acétates α -substitués (électrodes de platine).

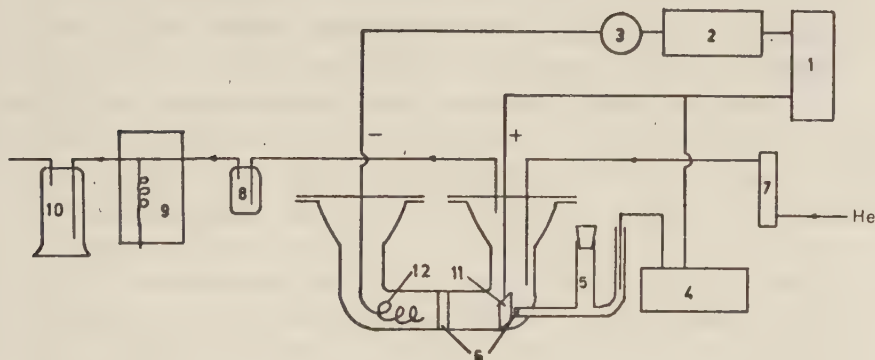
Le solvant joue un rôle important. Dans l'eau, par exemple, il faut atteindre une certaine densité de courant pour observer la formation de produits de couplage. Cette densité de courant critique semble correspondre à un taux de recouvrement de l'électrode par des radicaux adsorbés ($R^\cdot$ ou $RCOO^\cdot$) au-dessous duquel la dimérisation n'aurait pas lieu, au profit d'une réaction du radical avec le milieu (25). En milieu fondu et non aqueux cependant, il se forme des produits de couplage à toute densité de courant (12) (21) (25). Le facteur le plus important reste, toutefois, la présence d'un ou plusieurs substituants halogénés sur le carbone α du carboxylate. Remarquons, à ce sujet, les différences frappantes dans les rendements en produits de couplage entre les acétates et les monohalogénoacétates. Notons également que parmi les sels ou les acides complètement substitués par des halogènes, seuls les trifluoroacétates donnent le produit de couplage.

4.2.- Electrolyse préparative.

4.2.1.- Appareillage et mode opératoire.

Nous avons utilisé une cellule d'électrolyse en forme de U, les deux compartiments étant séparés par un verre fritté de porosité 3. Pour chaque expérience le volume total de solution était de 50 ml et la concentration de sel utilisé égale à celle de l'électrolyte support, c'est-à-dire 0.1 M. L'électrode de référence est séparée du compartiment anodique par un verre fritté de porosité 3. L'électrode de travail est constituée d'une plaque de platine de 1 cm² et la contre-électrode d'un fil de platine d'environ 4 cm² de surface. La distance entre les électrodes est de 5 cm environ. Dans les couvercles en aluminium, dont l'étanchéité est assurée par des O-Ring, sont aménagés une entrée et une sortie de gaz, ainsi que le passage des électrodes au travers d'un joint étanche et isolant. Un robinet à la base de chaque compartiment de la cellule permet de recueillir une partie de la solution en vue d'analyse.

Le schéma de l'appareillage est donné dans la figure suivante :



- 1.- Potentiostat-galvanostat Amel 549.
- 2.- Intégrateur Amel 558.
- 3.- Ampèremètre.
- 4.- Voltmètre électronique Tacussel Aries 2000
(impédance d'entrée : $10^{12} \Omega$).
- 5.- Electrode de référence ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$).
- 6.- Diaphragmes en verre fritté.
- 7.- Débitmètre et réglage de débit.
- 8.- Trappe de H_2SO_4 .
- 9.- Chromatographe en phase gazeuse.
- 10.- Trappe de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- 11.- Electrode de travail ($\text{Pt}, 1 \text{ cm}^2$).
- 12.- Contre-électrode ($\text{Pt}, 4 \text{ cm}^2$).

Figure 6. Schéma de l'appareillage en montage galvanostatique.

Un courant d'hélium, généralement de 7.5 cc/min, barbote dans le compartiment anodique de manière à assurer une bonne agitation et à entraîner les produits gazeux de l'électrolyse. Après avoir traversé un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré pour éliminer l'acétonitrile entraîné, le courant de gaz passe en continu dans la vanne à gaz du chromatographe. Ce dispositif

permet d'injecter des quantités toujours égales de gaz à analyser. Le gaz barbote finalement dans une solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.1 N, ce qui nous permet de doser la quantité totale de CO_2 dégagé. Une mesure, dans chaque série d'expériences, a été effectuée sans la trappe de H_2SO_4 de manière à vérifier que l'acide ne retient que l'acétonitrile. Les électrolyses ont le plus souvent été effectuées à courant constant et à des densités de courant de 2, 5 et 10 mA/cm^2 . Nous avons procédé habituellement de la manière suivante : le courant est intégré dès le début de l'électrolyse et les injections chromatographiques sont effectuées à intervalles constants. Après le passage de 25 coulombs le courant est interrompu, ce qui signifie que la concentration du sel électrolysé ne varie pratiquement pas au cours de l'expérience. Les injections chromatographiques sont poursuivies jusqu'à disparition totale des pics. La hauteur des pics des différents produits est reportée ensuite sur un graphique en fonction du temps. En reliant les différents points on obtient un tracé rappelant l'allure générale d'une courbe de Gauss.

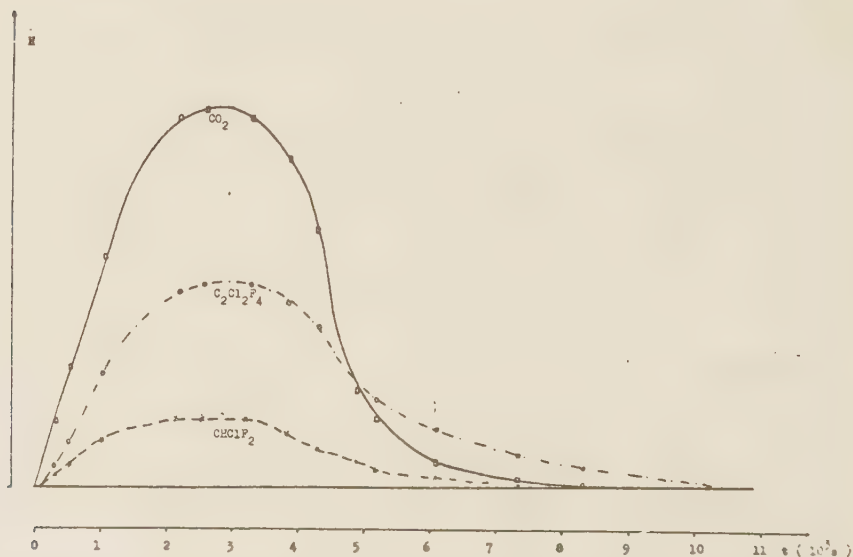


Figure 7. Hauteur des pics chromatographiques en fonction du temps. $t = 0$ à $3 \cdot 10^3 \text{ s}$.

En mesurant la surface sous ces courbes et connaissant les facteurs de réponse des différents produits ainsi que le débit du gaz vecteur nous pouvons doser quantitativement les produits formés. La différence entre les résultats obtenus par cette méthode et ceux obtenus par analyse chimique pour CO_2 ne dépasse pas 3%, ce qui est satisfaisant compte tenu de la précision de cette méthode d'analyse.

4.2.2.- Résultats et discussion.

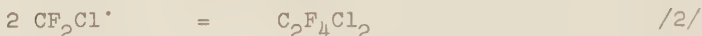
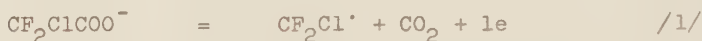
Nous avons procédé au moyen de l'appareillage décrit précédemment à des électrolyses prolongées à courant constant, de manière à déterminer les produits de la réaction pour différentes densités de courant. La chromatographie en phase gazeuse montre qu'il ne se forme que trois produits gazeux au cours de l'électrolyse du chlorodifluoroacétate de sodium (tableau 8). L'absence de tout dégagement de chlore a été prouvée par barbotage des gaz anodiques dans une solution aqueuse de AgNO_3 . La formation très exceptionnelle de CO et de CH_4 est due à la présence accidentelle d'eau, comme l'ont montré Portis et coll. (10) au cours de leur étude sur l'influence de l'eau sur les réactions d'oxydation dans l'acétonitrile.

Essai	i (mA cm^{-2})	Em (V)	Rendements (moles/F)		
			CO_2	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	CHClF_2
1	2	2.03	0.82	0.40	0.02
2	2	2.02	0.88	0.42	0.04
3	5	2.10	0.90	0.42	0.03
4	5	2.12	0.93	0.45	0.03
5	10	2.23	0.88	0.42	0.04
6	10	2.26	0.93	0.45	0.03

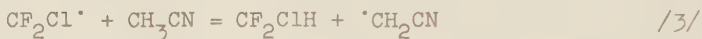
Tableau 8. $\text{CClF}_2\text{COONa}$: Rendements en courant des produits d'électrolyse à différentes densités de courant (Pour chaque essai la quantité totale d'électricité est de 25 C. Em = potentiel de l'anode après passage de 12.5 C).

La présence de CHClF_2 montre qu'il y a formation intermédiaire du radical $\text{CClF}_2\cdot$. La somme des radicaux entrant en jeu dans la formation du dimère et de CHClF_2 correspond pratiquement à 100% du CO_2 dégagé. Ceci signifie que, s'il se forme des produits secondaires, ils ne sont présents qu'à l'état de trace, que le radical n'est certainement pas oxydé et que par conséquent le nombre d'électrons échangés est égal à 1.

Il est donc possible d'écrire le schéma réactionnel suivant :



une partie des radicaux réagit sur CH_3CN :



Nous n'observons la formation que de ces trois corps gazeux. En fait, le rendement n'est pas de 100% et ceci s'explique partiellement par la diffusion d'une partie des produits gazeux du compartiment anodique dans le compartiment cathodique. Ces gaz sont en effet très solubles dans l'acétonitrile, comme le prouve l'absence de tout dégagement gazeux visible à l'anode et la très lente décroissance des pics chromatographiques au cours du temps, après interruption du courant. Tout comme en milieu fondu (12) on n'observe pas de densité de courant critique au-dessous de laquelle il n'y a pas formation de dimères, comme c'est le cas en milieu aqueux (2). Cependant, le rendement de l'électrolyse augmente légèrement avec la densité de courant. Le rapport des rendements entre CO_2 et le dimère reste par contre pratiquement constant. Cette variation de rendement est donc probablement due à une moindre contribution du courant résiduel au courant total pour les plus grandes densités de courant, ce qui explique, en partie également, le déficit en produit de Kolbe observé lors de cette électrolyse.

Nous avons procédé également à quelques électrolyses à potentiel contrôlé et les résultats obtenus sont tout à fait similaires.

Essai	E(V)	Rendements (moles/F)		
		CO ₂	C ₂ Cl ₂ F ₄	CHClF ₂
1	1,9	0.80	0.39	0.02
2	2	0.88	0.41	0.06
3	2.05	0.85	0.41	0.04
4	2.1	0.88	0.42	0.04

Tableau 9. CClF₂COONa : Rendements de l'électrolyse de Kolbe à potentiel contrôlé.

Le comportement du trifluoroacétate de sodium est tout à fait analogue à celui du chlorodifluoroacétate et les résultats de quelques électrolyses sont représentés dans le tableau suivant :

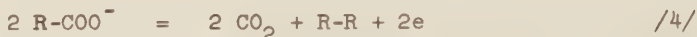
Essai	i (mA cm ⁻²)	Em (V)	Rendements (moles/F)		
			CO ₂	C ₂ F ₆	CHF ₃
1	2	2.17	0.74	0.36	0.02
2	2	2.17	0.75	0.37	0.01
3	5	2.27	0.80	0.39	0.02
4	5	2.27	0.82	0.40	0.02
5	10	2.33	0.85	0.41	0.03
6	10	2.36	0.91	0.43	0.04

Tableau 10. CF₃COONa : Rendements en courant des produits d'électrolyse à différentes densités de courant (mêmes conditions que pour CClF₂COONa).

Les rendements sont légèrement inférieurs à ceux observés dans le cas du chlorodifluoroacétate. La raison en est que le potentiel moyen de ces électrolyses est légèrement plus élevé que dans le cas du chlorodifluoroacétate et que, par conséquent, le courant résiduel est un peu plus important. Dans ce cas également, la somme des radicaux CF₃• correspond à la somme des molécules de CO₂ prouvant par là qu'il ne se forme pas d'autres

produits secondaires. Le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique est donc de 1.

En résumé, l'électrolyse de ces deux sels se déroule selon le schéma classique de la réaction de Kolbe :



une partie des radicaux intermédiaires ($\text{CF}_3\cdot$ ou $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$) réagissant cependant sur l'acétonitrile :



Le cas du bromodifluoroacétate est un peu plus complexe. Tout d'abord, en l'absence de produits de référence, nous n'avons pu faire que des estimations semi-quantitatives (cf 2.3.-). De plus, ce sel se décompose dans l'acétonitrile en dégageant du CO_2 . Cependant la réaction est suffisamment lente pour qu'elle ne gêne pas trop les analyses chromatographiques. Une série d'électrolyses a montré que le rendement en CO_2 pouvait atteindre 90% (après soustraction de la quantité de CO_2 attribuée à la décomposition). Au contraire du cas des deux autres sels, il se forme 4 produits organiques :

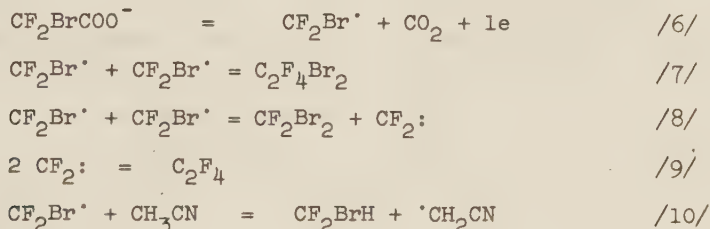


En tenant compte de la surface des pics et par comparaison avec les résultats obtenus dans les cas précédents, nous avons pu faire les estimations quantitatives suivantes :

	Rendements (moles/F)
CO_2	0.8 ± 0.1
$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	0.25
CF_2Br_2	0.2
CHF_2Br	0.02
C_2F_4	0.1

Tableau 11. $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$: Rendements en courant (estimations).

La présence de $C_2F_4Br_2$ et de CHF_2Br montre que l'oxydation électrochimique du bromodifluoroacétate dans notre milieu fournit, en partie du moins, les produits usuels de la réaction de Kolbe. Du rendement en CO_2 , on peut déduire que le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique est de 1 ; les deux autres produits de cette réaction proviennent donc d'une réaction chimique parallèle à la réaction de couplage. Nous pouvons alors proposer les réactions suivantes :



En conclusion, contrairement à ce qui a été observé en milieu aqueux dans le cas de l'acide chlorodifluoroacétique, l'oxydation électrochimique de ces trois sels en solution dans l'acétonitrile fournit les produits usuels de la réaction de Kolbe. L'acétonitrile favorise donc les réactions de couplage. Le nombre d'électrons échangés étant égal à 1, les produits secondaires ne peuvent se former que par réaction chimique. Dans les radicaux chlorodifluorométhyle ou trifluorométhyle, les liaisons C-Cl ou C-F sont certainement assez fortes, comme le montre l'absence de tout composé tels CF_4 ou CF_2Cl_2 . Par contre, dans le radical bromodifluorométhyle, la liaison C-Br est certainement beaucoup moins forte et c'est pourquoi nous observons la formation de CF_2Br_2 (équation /8 /) et de C_2F_4 (équation /9 /).

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature les énergies de liaison carbone-halogène pour les acides carboxyliques halogénés. Cependant, en première approximation, on peut supposer qu'elles varient dans le même sens que dans le cas de la substitution de l'hydrogène du méthane par un halogène :

	CH ₃ -F	CH ₃ -Cl	CH ₃ -Br
énergie de liaison (kcal/mole) (état gazeux 25°C)	108	83.5	70

Tableau 12. Energie de liaison C-halogène dans le méthane substitué.

4.3.- Voltamétrie cyclique.

La méthode consiste à imposer à une électrode une tension en dent de scie et à mesurer à l'aide d'un enregistreur X-Y ou d'un oscilloscope les courbes tension-courant obtenues. L'amplitude du signal, c'est-à-dire la différence entre le potentiel maximum et le potentiel initial de balayage est généralement grande et peut atteindre plusieurs volts. Les vitesses de balayage s'échelonnent entre 20 mV/s et plusieurs dizaines de V/s. Le transport de matière devant se faire uniquement par diffusion, l'électrode doit être stationnaire et la solution doit être stagnante et contenir un large excès d'électrolyte indifférent. Les courbes obtenues présentent généralement un ou plusieurs pics caractéristiques de réactions d'électrode ou d'étapes électrochimiques.

A 25°C, le courant de pic est donné par (29)

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} c v^{1/2} \quad /11/$$

s'il s'agit d'une réaction électrochimique rapide contrôlée par la diffusion (réaction réversible) et par

$$i_p = 2.96 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} D^{1/2} c v^{1/2} \quad /12/$$

dans le cas d'une réaction lente (irréversible)

où i_p = courant de pic (mA cm⁻²).

n = nombre d'électrons échangés.

n_a = nombre d'électrons échangés au cours de l'étape déterminante de vitesse.

α = coefficient de transfert.

- D = coefficient de diffusion de l'espèce électrochimique ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).
- c = concentration de l'espèce électrochimique au sein de la solution (moles/litre).
- v = vitesse de balayage (V s^{-1}).

Le pic est caractérisé par sa tension E_p ou par $E_{p/2}$, c'est-à-dire la valeur de la tension à mi-hauteur du pic. Les valeurs E_p et $E_{p/2}$ ne varient pas avec la vitesse de balayage si la réaction électrochimique est rapide et n'est pas couplée à une ou plusieurs réactions chimiques, alors que le pic se déplace dans le cas d'une réaction électrochimique lente. Dans tous les cas $E_p - E_{p/2}$ est constant et vaut (30) :

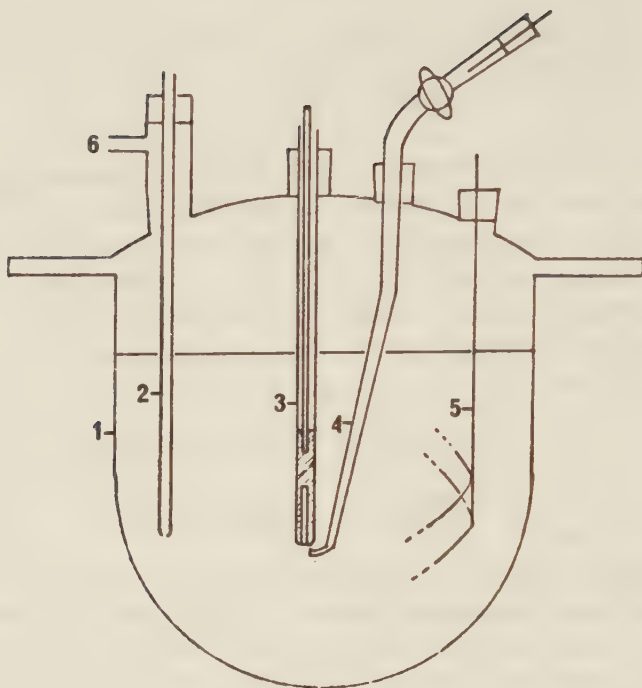
$$E_p - E_{p/2} = \frac{2.199 RT}{nF} \quad (\text{réaction rapide}) \quad /13/$$

$$E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 RT}{\alpha nF} \quad (\text{réaction lente}) \quad /14/$$

L'intérêt essentiel de cette méthode est de permettre la mise en évidence des différentes étapes d'une réaction électrochimique ; elle permet également, dans certains cas, de déterminer n, c ou D. De plus, certains critères sur la variation de la fonction de courant ($i_p/v^{1/2}$) et de E_p ou de $E_{p/2}$ en fonction de la vitesse de balayage, ainsi que la présence ou l'absence d'un pic inverse et son emplacement, permettent de caractériser des mécanismes de réactions complexes (cf Réf: 31).

4.3.1.- Appareillage.

La cellule utilisée est représentée dans la figure 8. L'électrode de travail est constituée d'un fil de platine scellé à l'extrémité d'un tube de verre et dont la surface est de $2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$. Le contact avec la tige métallique d'amenée de courant est assuré par du mercure. Un cylindre de platine de 20cm^2 de surface entourant l'électrode de travail constitue la contre-électrode. L'électrode de référence est disposée à quelques mm de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un capillaire de Luggin. La solution est désaérée avant emploi par un courant d'argon pur ($\text{O}_2 < 3 \text{vpm}$, $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{vpm}$).



1. Cellule en pyrex à rodage plan ; bouchons sovirel.
2. Entrée d'argon.
3. Electrode de travail (Pt).
4. Electrode de référence (Ag/Ag⁺ 0.01 M).
5. Contre-électrode (Pt).
6. Sortie d'argon.

Figure 8. Schéma de la cellule utilisée lors des expériences de voltamétrie cyclique.

Nous avons utilisé un potentiostat (Amel 551) commandé par un générateur de fonction (Amel 565) permettant des vitesses de balayage de 1 mV/s à 500 V/s, l'amplitude maximum du signal étant de 5 V. Le potentiostat est équipé d'un amplificateur fournissant une tension proportionnelle au courant. Les courbes sont inscrites sur un enregistreur X-Y (Amel 862), pour les vitesses de balayage comprises entre 20 et 500 mV/s et sur un oscilloscope à mémoire

(Tektronix 5103N) pour les vitesses supérieures.

4.3.2.- Résultats et discussion.

Un exemple de courbe obtenue avec le chlorodifluoroacétate de sodium est représenté dans la figure suivante :

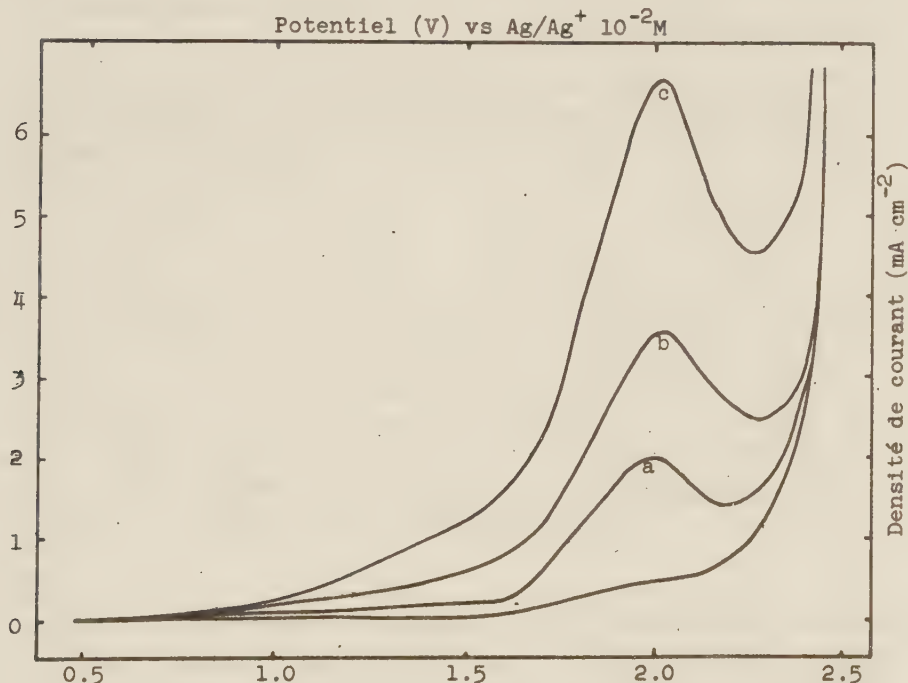


Figure 9. $\text{CClF}_2\text{COONa}$: Exemple de courbes voltamétriques
(a = 50 mV/s, b = 200 mV/s, c = 1000 mV/s).

Le mur anodique à +2.5 V correspond à l'oxydation de l'électrolyte support (8). Il n'y a aucun pic cathodique au retour ce qui signifie que une au moins des conditions suivantes est respectée :

- la réaction électrochimique proprement dite est irréversible.

- la réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique irréversible.

Des essais à grandes vitesses de balayage ($\rightarrow 100$ V/s) ont montré l'absence de tout pic au retour. Par conséquent, la première proposition paraît la plus vraisemblable ou alors il faut admettre que la réaction chimique qui suit le transfert de charge est très rapide.

Les résultats d'une série de voltamogrammes sont représentés dans le tableau suivant :

v (Vs^{-1})	E_p (V)	i_p ($mA\ cm^{-2}$)	$i_p/v^{1/2}$	$E_p - E_{p/2}$
0.02	1.99	1.24	8.8	0.18
0.05	2.01	1.86	8.3	0.19
0.1	2.03	2.47	7.8	0.18
0.2	2.04	3.22	7.2	0.18
0.5	2.05	4.17	5.9	0.17
1	2.10	5.5	5.5	0.18
2	2.13	7.35	5.2	0.20
5	2.18	11.18	5.0	0.19

Tableau 13. Résultats de l'étude voltamétrique du chlorodifluoroacétate de sodium $c = 5.5$ mM.

La variation du potentiel de pic avec la vitesse de balayage montre que la réaction électrochimique est irréversible, ou qu'à la réaction électrochimique est associée une réaction chimique (31). $E_p - E_{p/2}$ est constant pour des vitesses de balayage pas trop élevées et vaut en moyenne 0.19 V. Cette valeur extrêmement élevée, à partir de laquelle il est possible de calculer α suivant l'équation /14/ :

$$\alpha = \frac{0.048}{0.19} = 0.26$$

ne s'explique probablement pas uniquement par l'existence d'une réaction chimique couplée à la réaction électrochimique. Comme nous observons une augmentation

de la symétrie des pics à plus grande vitesse de balayage, nous pouvons certainement suspecter la présence d'un phénomène d'adsorption (32).

Bien qu'il soit vain d'attendre des résultats quantitatifs des expériences voltamétriques sur des électrodes solides (33), il est toutefois possible de calculer théoriquement le courant maximum de pic. Si nous éliminons la possibilité d'un mécanisme du type ECE (électrochimique, chimique, électrochimique), puisque le nombre d'électrons échangés est égal à 1, et d'un mécanisme autocatalytique au vu du rendement des produits de la réaction, la fonction $i_p/v^{1/2}$ a la valeur maximum dans le cas d'une réaction chimique irréversible suivant le transfert de charge et est donnée par (29) :

$$i_p/v^{1/2} = 2.96 \cdot 10^5 n D^{1/2} c \quad /15/$$

Avec $n = 1$ (voir 4.2.-), $D \sim 1.45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (voir 4.4.-) et $c = 5.5 \text{ mM}$, $i_p/v^{1/2}$ vaut au plus $6.5 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$. Or, à faible vitesse de balayage, cette valeur est largement dépassée ce qui implique l'existence d'un phénomène électrochimique non faradaïque. Pour confirmer l'existence d'un phénomène d'adsorption, nous avons établi, point par point, une courbe de capacité différentielle en fonction du potentiel au moyen d'un pont d'impédance (Amel 451). Nous avons reproduit une courbe caractéristique sur la figure 10, page suivante.

La capacité augmente dès 1.9 V et passe par un maximum à 2.3 V. Ce changement important de capacité (celle-ci varie entre 2.5 et $87 \mu\text{F cm}^{-2}$) est certainement la conséquence d'un phénomène d'adsorption à l'électrode. La double action du phénomène de diffusion et du phénomène d'adsorption explique vraisemblablement la largeur inhabituelle du pic voltamétrique, donc la valeur élevée de $E_p - E_{p/2}$.

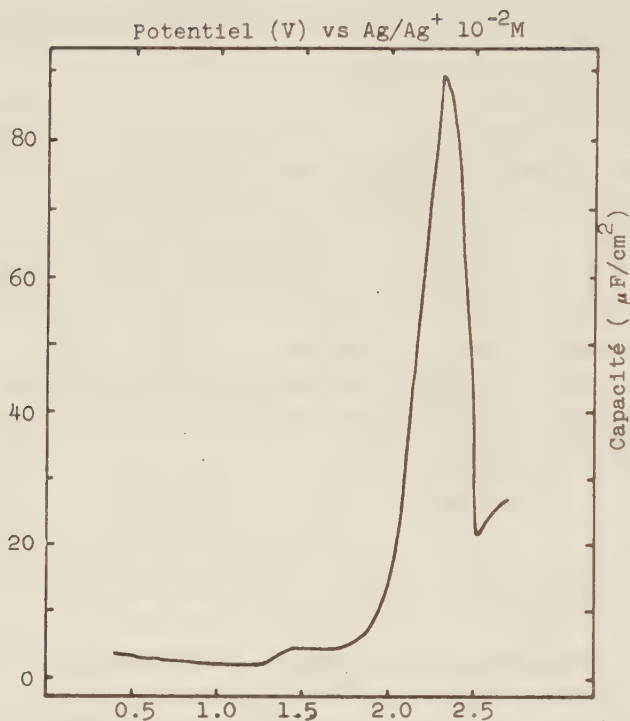


Figure 10. CClF2COONa : Courbe de capacité différentielle en fonction du potentiel
 $f = 134 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E = 5 \text{ mV}$.

Si la réaction électrochimique était simple, c'est-à-dire si elle n'était pas associée à une réaction chimique, le rapport $i_p/v^{1/2}$ devrait être constant quelle que soit la vitesse de balayage. Or, la figure 11, page suivante, montre que cette fonction varie avec la vitesse de balayage. Il y a donc au moins une réaction chimique couplée au transfert de charge. Nous admettrons comme première hypothèse un modèle comportant une réaction chimique irréversible suivant le transfert de charge (31). Dans ce cas, il faut

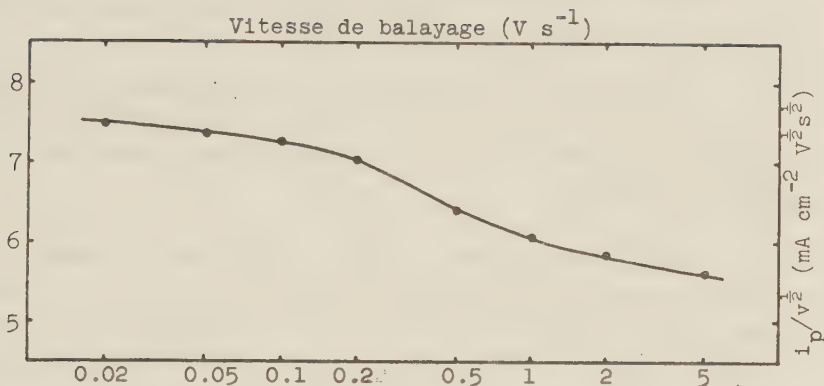
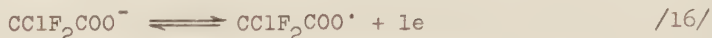


Figure 11. Variation de la fonction de courant ($i_p/v^{1/2}$) avec la vitesse de balayage.

que la réaction électrochimique proprement dite soit réversible. En effet une réaction chimique suivant un transfert de charge irréversible n'a pas d'influence sur la réponse du voltamogramme (31). Etant donné le caractère globalement très irréversible de la réaction à toute vitesse de balayage, il faut alors que la réaction chimique qui suit le transfert de charge soit irréversible et très rapide. Et, en effet, Braun et coll. ont estimé la demi-vie des radicaux $CH_3COO\cdot$ à environ 10^{-9} - 10^{-10} s (34).

En partant de ces valeurs, il est possible, d'estimer très approximativement, les vitesses de balayage minimums à utiliser pour déceler un signal cathodique de la réduction des radicaux $RCOO\cdot$ en anions. Après par exemple 20 demi-vies, c'est-à-dire 20 périodes de 10^{-9} s, il subsiste encore $(1/2)^{20} = 9.5 \cdot 10^{-7}$ radical par radical formé initialement. En admettant même qu'un signal cathodique 10^6 fois plus petit que le signal anodique soit décelable, il faudrait en réduisant l'intervalle de balayage à un minimum (environ 0.2 V) une vitesse de 10^7 Vs $^{-1}$, ce qui est tout à fait impossible dans une expérience électrochimique. Ceci expliquerait donc l'absence de tout signal lors du retour du balayage.

Par conséquent nous pourrions écrire pour les deux premières étapes de la réaction :



les radicaux $\text{CClF}_2\text{COO}^\cdot$

et $\text{CClF}_2^\cdot$, et peut-être même les anions, étant adsorbés à la surface de l'électrode.

L'étude du trifluoroacétate et du bromodifluoroacétate de sodium donne des résultats similaires. Un exemple de courbes voltamétriques de ces deux espèces est représenté dans la figure suivante. Les courbes, au retour du balayage, ne montrent

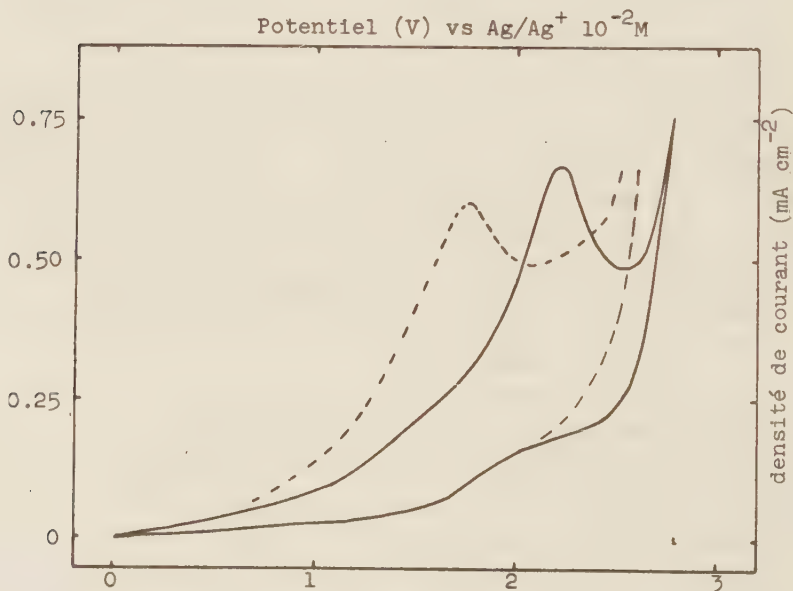


Figure 12. Exemples de courbes voltamétriques pour le trifluoroacétate (1.1 mM ; 0.2 Vs⁻¹) (—) et le bromodifluoroacétate (1.6 mM ; 0.1 Vs⁻¹) (---) de sodium.

aucun pic cathodique prouvant par là le caractère globalement irréversible de ces réactions.

Les résultats d'une série de voltamogrammes pour le trifluoroacétate et le bromodifluoroacétate de sodium sont représentés dans les tableaux 14 et 15, suivants :

v (Vs^{-1})	E_p (V)	i_p ($mA\ cm^{-2}$)	$i_p/v^{\frac{1}{2}}$	$E_p - E_{p/2}$
0.05	2.16	0.436	1.95	0.18
0.1	2.14	0.539	1.7	0.20
0.2	2.12	0.683	1.54	0.20
0.5	2.06	0.963	1.36	0.17
1	2.01	1.28	1.28	0.19

Tableau 14. Résultats de l'étude voltamétrique du trifluoroacétate de sodium ($c = 1.1\ mM$).

v (Vs^{-1})	E_p (V)	i_p ($mA\ cm^{-2}$)	$i_p/v^{\frac{1}{2}}$	$E_p - E_{p/2}$
0.05	1.86	0.5	2.26	0.17
0.1	1.86	0.62	1.96	0.18
0.2	1.84	0.81	1.82	0.18
0.5	1.82	1.39	1.96	0.18
1	1.78	1.74	1.74	0.19

Tableau 15. Résultats de l'étude voltamétrique du bromodifluoroacétate de sodium ($c = 1.6\ mM$).

Les observations sont les mêmes que pour le chlorodifluoroacétate :

- E_p varie avec la vitesse de balayage ; la réaction est donc irréversible ou associée à une réaction chimique.

- $E_p - E_{p/2}$ est très grand et vaut environ 0.19 V. La réaction est donc non seulement d'un caractère globalement irréversible, mais encore elle fait intervenir des espèces adsorbées comme dans le cas du $CClF_2COONa$.

- Il n'y a pas de signal cathodique au retour du balayage.

- $i_p/v^{\frac{1}{2}}$ décroît lorsque v augmente (figure 13, page suivante) ; la forme de cette décroissance ainsi que les conclusions précédentes pourraient nous suggérer que la réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique irréversible et rapide.

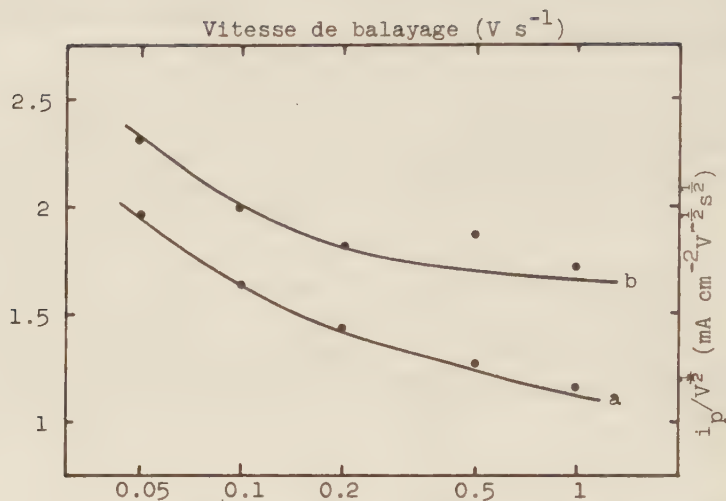


Figure 13. Exemple de variation de la fonction de courant avec la vitesse de balayage (a = trifluoroacétate de sodium (1.1 mM) ; b = bromodifluoroacétate de sodium (1.6 mM)).

Remarquons qu'il est difficile, a priori, d'attribuer l'irréversibilité globale observée soit au transfert de charge, soit à une réaction chimique couplée. La valeur de $\vec{k}_s$ (constante de vitesse standard de tranfert de charge) permet d'estimer la réversibilité ou l'irréversibilité d'un transfert de charge, en considérant la valeur de Ψ définie selon l'équation suivante (35)

$$\Psi = \frac{\vec{k}_s}{(\pi a D)^{1/2}} \quad (a = nFv/RT)$$

lorsque $\Psi > 7$ la réaction est réversible et si $\Psi < 0.001$ elle est irréversible. Pour des valeurs intermédiaires, la réaction est dite quasi-réversible. Des courbes voltamétriques, il est possible d'estimer $\vec{k}_s$ à partir de la relation (36) :

$$i = n F c \vec{k}_s \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_1) \right]$$

où E_1 est le potentiel de début du pic. Cette relation n'est vraie cependant que pour $i = 0.1 i_p$ (31). En traçant une droite $\ln i = f(E-E_1)$, l'extrapolation à $E-E_1 = 0$ permet de calculer $\vec{k}_s$:

$$\vec{k}_s = \frac{i_{(E-E_1=0)}}{nFc} \quad /18/$$

Les résultats sont malheureusement très imprécis, les valeurs de $\vec{k}_s$ obtenues variant entre 10^{-4} et $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$. Ψ calculé d'après ces valeurs et pour une vitesse de balayage de 1 V s^{-1} vaut entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-4}$. La réaction est donc probablement quasi-réversible à faible vitesse de balayage et devient irréversible lorsque v augmente. Dans ces conditions, la réaction chimique qui suit le transfert de charge ne doit avoir que peu ou pas d'influence sur le pic voltamétrique. Il faut donc envisager une réaction chimique précédant le transfert de charge. Nous avons alors considéré la dissociation de ces sels comme étape chimique précédant celui-ci.

En effet, le trifluoroacétate de sodium est moyennement dissocié dans l'acétonitrile, sa constante de dissociation valant $1.1 \cdot 10^{-3}$ (37). Nous avons mesuré dans ce même solvant la conductivité du chlorodifluoro- et du bromodifluoroacétate de sodium et les courbes de conductivité équivalente sont représentées dans la figure 14, page suivante. En traçant l'inverse de la conductivité équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration, on obtient une droite, dont l'extrapolation à $c = 0$ permet d'obtenir la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_0 (38).

Si la concentration n'est pas trop élevée, la valeur de la constante de dissociation peut être obtenue au moyen de l'équation suivante (38) :

$$\frac{1}{\Lambda F} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{f^2 F c}{K \Lambda_0^2}$$

où F est une fonction complexe de Λ , Λ_0 et de la concentration c , et f est le coefficient d'activité que nous avons admis égal à 1.

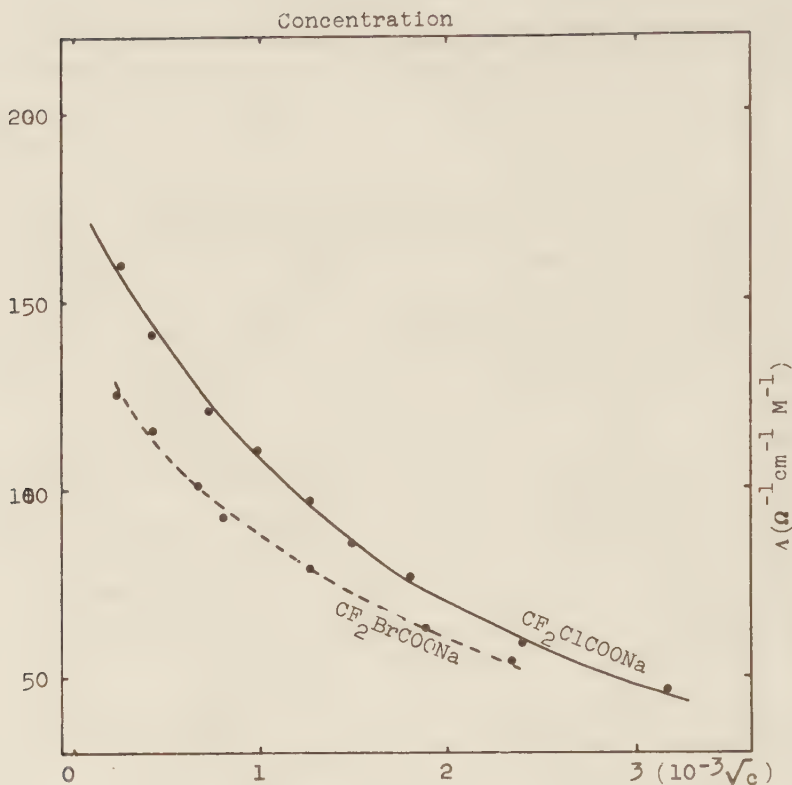


Figure 14. Variation de la conductivité équivalente avec la concentration

Nous obtenons finalement $K = 6.6 \cdot 10^{-4}$ pour le chlorodifluoroacétate et $5.3 \cdot 10^{-5}$ pour le bromodifluoroacétate.

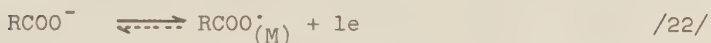
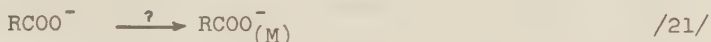
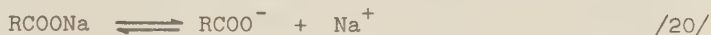
Les trois sels sont donc relativement peu dissociés dans l'acétonitrile. Cependant, la constante de vitesse de la réaction de dissociation est certainement très grande car, dans le cas contraire, l'équation du courant de pic devient :

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c \left(\frac{K}{1+K} \right) \quad /19/$$

où K est la constante de dissociation (39). Or le courant observé

est beaucoup trop grand pour que cette équation puisse être appliquée.

En conclusion de cette étude voltamétrique, nous pouvons dire que les premières étapes de l'oxydation électrochimique de ces trois sels se déroulent de la manière suivante :



(l'indice (M) indiquant que l'espèce est adsorbée) et elles sont suivies des réactions chimiques décrites sous 4.2.-. La réaction /20/ est certainement beaucoup plus rapide que la réaction de transfert de charge et l'emploi d'une électrode solide en voltamétrie cyclique limite certainement la possibilité d'une étude quantitative concernant les vitesses de ces réactions.

4.4.- Etude à l'électrode à disque tournant.

Alors que la convection naturelle complique en général l'étude des processus électrochimiques, la convection forcée peut être utilisée avantageusement pour contrôler le processus de transport de matière. Un avantage important de la convection forcée réside dans le fait que le courant est stationnaire, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas du temps.

Parmi tous les systèmes utilisables, le transport de matière au voisinage d'un disque horizontal tournant a été particulièrement bien étudié, surtout par Levich (40) qui a trouvé une solution mathématique aux équations hydrodynamiques décrivant la vitesse de transport d'une espèce en solution vers un disque tournant.

Pour l'équation



l'équation différentielle de

la diffusion convective s'écrit, compte tenu de diverses simplifications découlant de la géométrie de l'électrode tournante :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - V_z \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad /23/$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

c est la concentration de l'espèce électroactive

V_z est la vitesse de transport de l'espèce électroactive selon l'axe z (perpendiculaire au plan du disque).

En posant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{ll} z = \infty & z = 0 \\ c = c^0 & D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = k c_e \end{array}$$

où c_e est la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode et c^0 la concentration de cette espèce au sein de la solution, on obtient :

$$i = \frac{n F k c^0}{1 + 1.61 k \omega^{-\frac{1}{2}} \nu^{1/6} D^{-2/3}} \quad /24/$$

où i est la densité de courant

ν est la viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),

ω est la vitesse angulaire (s^{-1}) = $2 \pi N$ (N = nombre de tours par seconde), k est la constante de vitesse hétérogène (cm s^{-1}), F est la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés.

Dans le cas d'un transfert de charge suffisamment rapide ($k > 0.1 \text{ cm s}^{-1}$) le courant est limité uniquement par le transport de matière et l'équation /24/ devient :

$$i_L = 0.62 n F D^{2/3} c^0 \nu^{-1/6} \omega^{\frac{1}{2}} \quad /25/$$

où i_L , c'est-à-dire la densité de courant limite, est proportionnelle à $\omega^{\frac{1}{2}}$.

L'électrode à disque tournant permet donc de calculer la

valeur du coefficient de diffusion D à condition de connaître la surface active A de l'électrode ou, inversement, de mesurer A pour un système dont le coefficient de diffusion est connu.

D'après Gregory et coll. (41), pour des valeurs de $D/v \leq 4 \cdot 10^{-3}$, la constante 0.62 de l'équation /25/ doit être en fait remplacée par :

$$\frac{0.554}{0.8934 + 0.316 \left(\frac{D}{v}\right)^{0.36}} \quad /26/$$

et, d'après Newmann (42), pour des valeurs de D/v comprises entre 0 et 10^{-2} par :

$$\frac{0.6205}{1 + 0.2980 \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3} + 0.1451 \left(\frac{D}{v}\right)^{2/3}} \quad /27/$$

Lorsque $\vec{k}$ est faible ($\vec{k} < 10^{-4}$ cm s⁻¹) la vitesse de transfert de charge est faible par rapport à la vitesse de transport de matière, le courant ne varie plus avec la vitesse de rotation et l'équation /24/ s'écrit :

$$i = n F \vec{k} c^0 \quad /28/$$

Dans les cas intermédiaires, l'effet du transport de matière peut être séparé de l'effet du transfert de charge en transformant l'équation /24/ de la manière suivante :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{0.62 n F D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} c} + \frac{1}{n F \vec{k} c} \quad /29/$$

Les droites obtenues en traçant $1/i = f(1/\omega^{1/2})$ sont extrapolées à vitesse de rotation infinie (c'est-à-dire à $1/\omega^{1/2} = 0$) et les valeurs de $\vec{k}$ sont obtenues à partir de la formule précédente. $\vec{k}$ dépend du potentiel et on peut écrire (43) :

$$\vec{k} = \vec{k}_s \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_0) \right] \quad /30/$$

où $\vec{k}_s$ est la constante de vitesse standard de transfert de charge. La valeur de $\vec{k}_s$ peut donc être calculée à condition de connaître le

potentiel réversible standard (E_0) de la réaction. Ce potentiel n'est habituellement pas connu pour les réactions irréversibles. et les valeurs de $\vec{k}_s$ sont généralement calculées pour un potentiel appliqué égal à zéro (23), ce qui signifie que les valeurs obtenues ne sont pas absolues, comme dans le cas d'un système réversible, mais dépendantes du système de référence choisi. De l'équation précédente il est encore possible de calculer α d'après la pente de la droite $\ln \vec{k} = f(E)$. Remarquons que les équations de Levich sont valables à condition que l'électrode soit parfaitement plane et horizontale, qu'elle soit entourée par un isolant de diamètre suffisamment grand par rapport à celui du disque, et que l'écoulement à la surface du disque soit laminaire, c'est-à-dire pour des nombres de Reynold ne dépassant pas 10^4 - 10^5 . Le nombre de Reynold se calcule au moyen de la formule (33) :

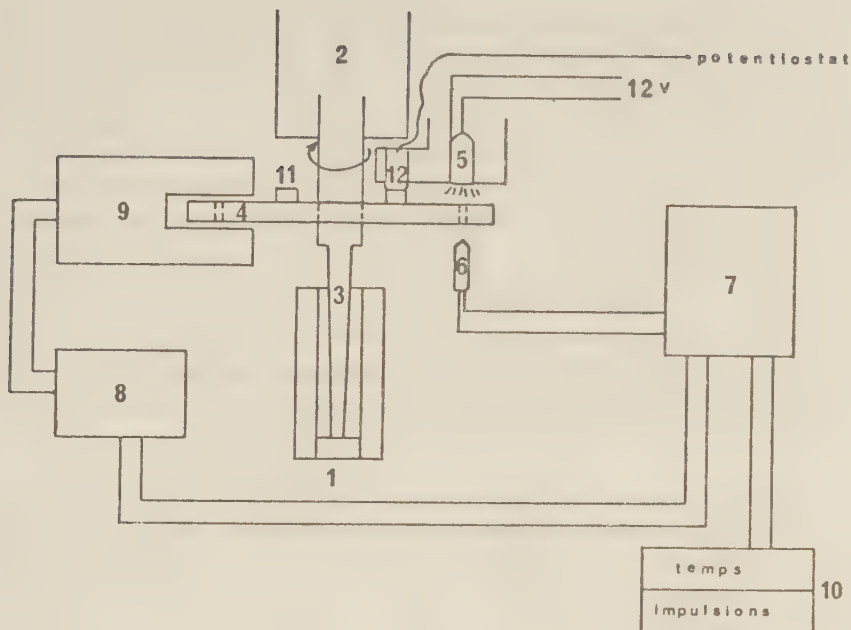
$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$$

où r = rayon du disque en cm (électrode + isolant).

4.4.1.- Appareillage.

Nous avons utilisé un système d'entraînement et de régulation de vitesse de l'électrode semblable à celui décrit par Hintermann et coll. (44) et ce système est représenté dans la figure 15, page suivante.

L'électrode est fixée sur un axe entraîné par une turbine à air, sur lequel est fixé un disque métallique percé de 20 trous équidistants. Le faisceau lumineux d'une ampoule placée au-dessus du disque éclaire ainsi périodiquement une diode photosensible placée sous le disque. Les impulsions de la photodiode sont mesurées à l'aide d'un fréquencemètre. Celui-ci fournit, dès que le nombre d'impulsions par seconde dépasse un certain seuil (réglable) un courant commandant, par l'intermédiaire d'un amplificateur, un frein magnétique agissant sur le disque. Ce système permet, en jouant également sur la pression d'entrée d'air de la turbine



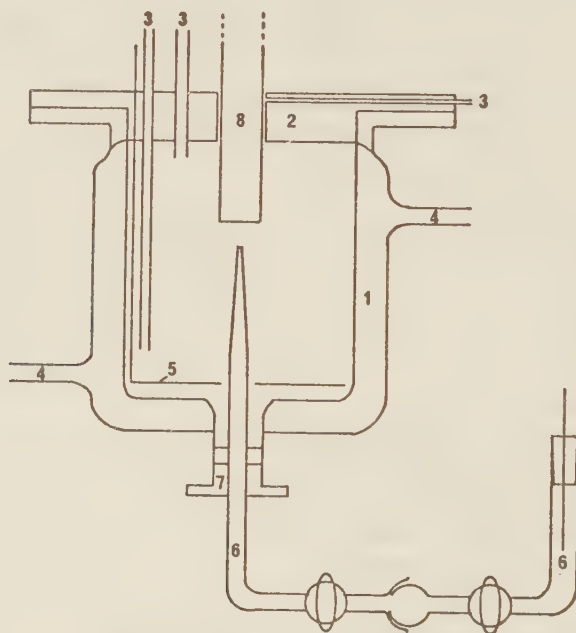
1. Electrode à disque tournant (RDE).
2. Turbine à air (le système de régulation de la pression d'air n'est pas représenté).
3. Axe de fixation de l'électrode.
4. Disque percé (mesure des impulsions).
5. Lampe à incandescence.
6. Photodiode.
7. Fréquencemètre Hewlett-Packard 500 B.
8. Amplificateur.
9. Frein magnétique.
10. Compteur temps-impulsions Landys-Gyr EL B5 et EL D5.
11. Anneau d'or pour le contact électrique.
12. Barreau de graphite à l'argent.

Figure 15. Schéma de l'installation de régulation de vitesse de l'électrode tournante.

(0-3.5 atm), d'obtenir des vitesses de rotation entre 200 et 10000 tours par minute ($\omega : \sim 21-1050 \text{ s}^{-1}$). Le fréquencemètre fournit

également des impulsions à un système de comptage temps-impulsions Landys-Gyr pour la mesure de la vitesse de rotation. Un barreau de graphite à l'argent frottant sur un anneau d'or fixé sur le disque assure le contact électrique. L'axe de rotation est conique, ce qui facilite la mise en place et surtout le centrage de l'électrode.

La cellule, d'un volume utile de 180 ml, est représentée sur la figure suivante :



1. Cellule en verre à double paroi.
2. Couvercle en téflon.
3. Entrées de gaz.
4. Entrée et sortie d'eau thermostatisée.
5. Contre-électrode (Pt).
6. Electrode de référence ($\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$).
7. Bouchon soviétique avec joint torique.
8. Electrode à disque tournant.

Figure 16. Schéma de la cellule utilisée lors des expériences avec l'électrode tournante.

La cellule comporte une double paroi de manière à pouvoir régler la température de la solution (25°C) à l'aide d'un thermostat à circulation d'eau Lauda 38/12. L'électrode de référence est fixée à la base de la cellule par un joint de type soviétique, ce qui permet de régler la distance entre cette électrode et l'électrode de travail. Le couvercle en téflon est percé en son centre pour permettre le passage de l'électrode tournante. Le diamètre de cet orifice est supérieur de 1 mm à celui de l'électrode. Toute contamination de la solution par l'humidité ambiante est évitée en faisant passer dans ou au-dessus de la solution, ainsi que perpendiculairement à l'axe de rotation, un courant de gaz inerte sec. La contre-électrode est constituée par une plaque de platine percée en son centre d'un trou pour le passage de l'électrode de référence.

L'appareillage électronique se compose d'un ensemble potentiostat-pilote Amel 551-565 et d'un enregistreur Amel 862. Les courbes sont établies en balayant lentement (1 mV/s- 5 mV/s) le domaine de potentiel intéressant ou encore point par point, et ceci à différentes vitesses de rotation de l'électrode.

4.4.2.- Préparation de l'électrode à disque tournant en platine.

L'électrode se compose de trois parties (voir schéma sur la figure 15). Un tube en laiton alésé en cône sert à fixer l'électrode sur son axe. La partie active de l'électrode est formée d'une plaque de platine de trois mm d'épaisseur soudée sur le tube de laiton. L'isolation extérieure est assurée par un tube de téflon. La fabrication de l'électrode, qui nécessite beaucoup de précision, se déroule de la manière suivante : la première étape consiste à tourner un tube de laiton à 7.5 mm de diamètre extérieur et à aléser l'intérieur en forme de cône. Une plaque de platine de diamètre légèrement supérieur à celui du tube de laiton est ensuite soudée à l'extrémité du tube et le diamètre de l'ensemble est ramené à 7.45 mm. Un cylindre de téflon, de 7 mm de diamètre intérieur, est ensuite forcé à chaud (150°C) autour du tube de laiton.

Au refroidissement, le téflon se contracte et l'étanchéité de l'électrode est ainsi assurée. Finalement, le diamètre extérieur est ramené à 14.5 mm et l'extrémité de l'électrode est usinée de manière à ce que le plan du disque soit tout à fait perpendiculaire à l'axe de rotation de façon à éviter toute turbulence. La présence de turbulences peut s'observer par des écarts à la loi $i = \text{Cte} \cdot \omega^{\frac{1}{2}}$. Nous avons utilisé comme test la réduction de l'ion ferricyanure (10^{-2} M) et l'oxydation de l'ion ferrocyanure ($5 \cdot 10^{-3}$ M) en solution aqueuse de KCl 1 M.

ω (s ⁻¹)	N _{Re}	$I_L/\omega^{\frac{1}{2}}$ (mA s ^{-1/2})	
		Fe(CN) ₆ ³⁻ (10^{-2} M)	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ($5 \cdot 10^{-3}$ M)
27	439	0.222	0.0949
49	797	0.223	0.0950
68	1106	0.223	0.0948
94	1529	0.225	0.0954
118	1919	0.223	0.0951
147	2391	0.222	0.0950
212	3449	0.223	0.0950
311	5059	0.223	0.0947
501	8150	0.223	0.0949
733	11924	0.223	0.0950

Tableau 16. Mesure de la variation du rapport $I_L/\omega^{\frac{1}{2}}$ à différentes vitesses de rotation.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'écart à la loi $i = \text{Cte} \cdot \omega^{\frac{1}{2}}$ dans le domaine de vitesse de rotation considéré. Connaissant la valeur des coefficients de diffusion de ces espèces électrochimiques publiée dans la littérature (45), il est possible au moyen de l'équation /25/ de calculer la surface électrochimique de l'électrode. Celle-ci, en tenant compte de l'expression /26/ remplaçant le coefficient 0.62, devient :

$$A = \frac{I_L}{0.603 \, n \, F \, D^{\frac{2}{3}} \, v^{-1/6} \, \omega^{\frac{1}{2}}} = 0.447 \, \text{cm}^2$$

dans le cas de la réduction de l'ion ferricyanure

$$(D = 0.763 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} ; v = 0.853 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$$

où I représente cette fois le courant et non plus la densité de courant i utilisée habituellement au cours de ce travail,

$$\text{et } A = \frac{I_L}{0.609 \text{ n F } D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}} = 0.434 \text{ cm}^2$$

dans le cas de l'oxydation de l'ion ferrocyanure ($D = 0.632 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). La différence entre ces deux mesures est de 3%. La valeur utilisée pour les calculs ultérieurs sera la moyenne des deux, c'est-à-dire 0.441 cm^2 .

La surface géométrique apparente de l'électrode est de 0.436 cm^2 . Le coefficient de rugosité est de 1.01. Cette valeur très faible est due probablement au fait qu'une partie seulement de l'électrode est électrochimiquement active.

Pour tester l'étanchéité de l'électrode, nous avons utilisé la méthode empirique préconisée par Hitchmann (46). L'électrode introduite dans une solution de H_2SO_4 1 M désoxygénée est polarisée plusieurs fois pendant plusieurs minutes successivement au potentiel de dégagement d'hydrogène et au potentiel de dégagement d'oxygène. On effectue ensuite 5 balayages de potentiel à 50 mV/s entre ces deux limites. L'électrode est ensuite laissée au repos à environ +0.2 V (vs ECS) pendant 15-20 minutes pour réduire la surface d'oxyde, puis soumise au balayage de potentiel entre -0.25 et +1.5 V. Au sixième passage, le courant est enregistré. Si l'électrode est étanche, le courant cathodique à environ +0.2 V (vs ECS) entre le pic de réduction de l'oxyde de platine et le dégagement d'hydrogène doit être pratiquement égal à 0.

4.4.3.- Résultats et discussion.

La figure 17 montre quelques exemples de courbes expérimentales et la figure 18 la variation de la densité de courant i en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, ceci à différents

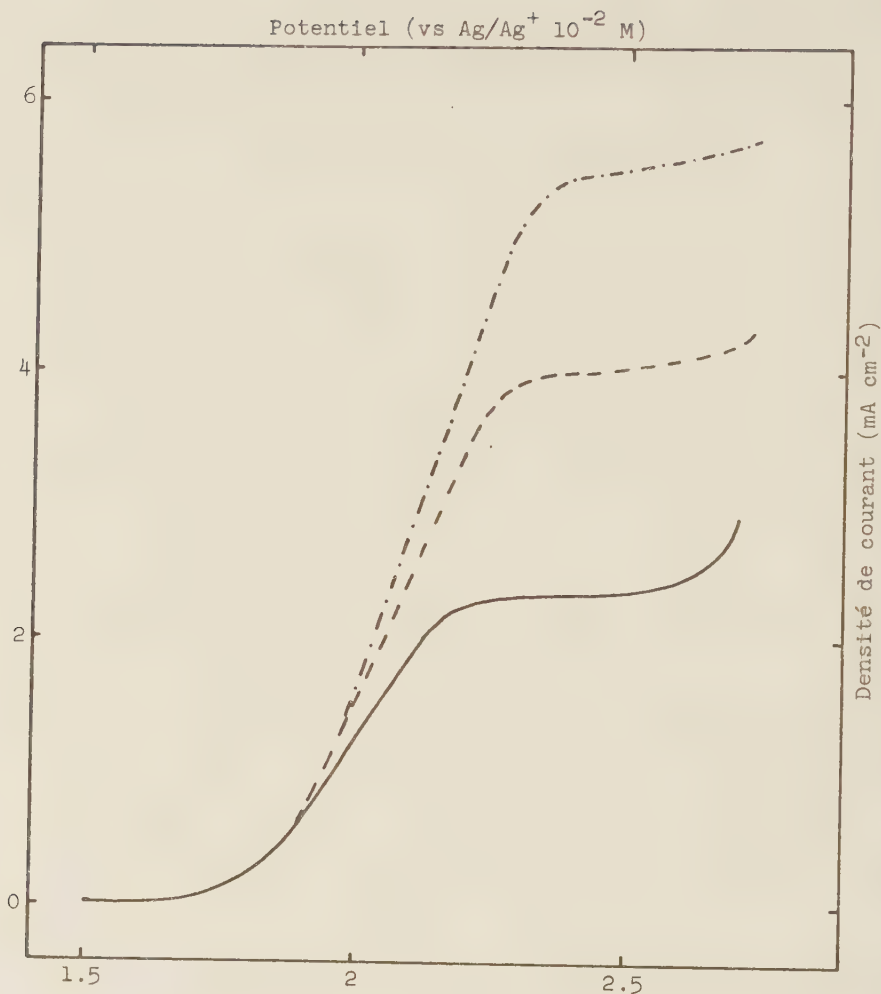


Figure 17. CClF2COONa (7.3 mM) : Courbes de polarisation à différentes vitesses de rotation (— : $\omega = 22.1 \text{ s}^{-1}$; --- : $\omega = 68.2 \text{ s}^{-1}$; -.-.- : $\omega = 120 \text{ s}^{-1}$).

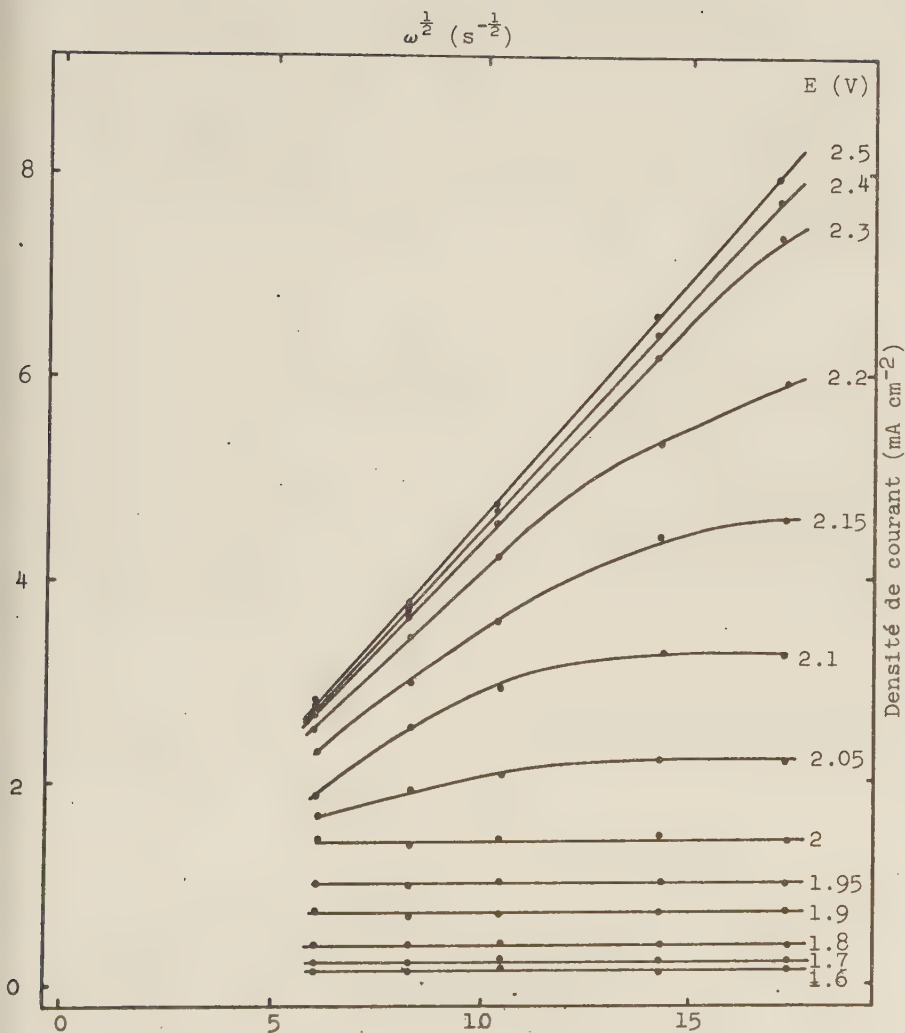


Figure 18. CClF2COONa (7.3 mM) : Variation de la densité de courant avec la vitesse de rotation de l'électrode (ω) à différents potentiels.

potentiels. La forme des courbes de la figure 18, page précédente, change avec le potentiel appliqué à l'électrode. Jusqu'à +2 V le courant ne varie pas avec la vitesse de rotation, ce qui signifie que le transfert de charge, pour ces potentiels, est l'étape déterminante de vitesse ; une étape chimique lente précédant le transfert de charge aurait le même effet, mais quel que soit le potentiel. En effet le courant est dans ce cas indépendant du potentiel appliqué à l'électrode et il est donné par l'équation :

$$i = nF k' c \quad /32/$$

où k' est la constante de vitesse de la réaction chimique, et ceci ne correspond pas aux observations expérimentales. En effet, dès +2.05 V, le courant augmente avec la vitesse de rotation. Ce phénomène, qui ne fait sentir son effet tout d'abord qu'aux faibles vitesses de rotation, prend de l'importance avec l'augmentation du potentiel, et, à +2.5 V, le courant est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de rotation ; appelé dans ce cas courant limite, il est donné par l'équation :

$$i_L = 0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} c \omega^{1/2} = B \omega^{1/2} \quad /33/$$

La pente de cette droite nous permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce électrochimiquement active :

$$D = \left(\frac{\nu^{1/6}}{0.62 n F c} \right)^{3/2} B^{3/2} \quad /34/$$

où la pente B a les unités : $\text{mA cm}^{-2} \text{ s}^{\frac{1}{2}}$. Cette manière de faire (47) a comme avantage, par rapport à l'application directe de l'équation /33/, de minimiser les erreurs aléatoires découlant de mesures imprécises des courants limites. Le coefficient 0.62 doit être corrigé, en tenant compte du facteur D/ν , au moyen de l'expression /27/. Comme nous ne connaissons pas D à l'avance, il nous faut procéder par itération, c'est-à-dire calculer D avec le coefficient 0.62, calculer le nouveau coefficient au moyen de /27/ calculer une nouvelle valeur de D et ainsi de suite. Deux ou trois

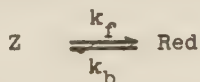
itérations suffisent pour obtenir une valeur constante du coefficient et de D. Les résultats obtenus pour $\text{CClF}_2\text{COONa}$ à trois concentrations différentes sont donnés dans le tableau suivant :

c (mM)	B ($\text{mA cm}^{-2} \text{s}^{-\frac{1}{2}}$)	Coefficient	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
2.85	0.244	0.592	$1.4(4) \cdot 10^{-5}$
3.86	0.330	0.592	$1.4(4) \cdot 10^{-5}$
6.38	0.547	0.592	$1.4(4) \cdot 10^{-5}$

Tableau 17. $\text{CClF}_2\text{COONa}$: Pente des droites $i_L = f(\omega^{\frac{1}{2}})$ et mesure du coefficient de diffusion pour différentes concentrations.

Pour ces trois concentrations, la pente B a été calculée à partir des points expérimentaux au moyen de la méthode de la droite de régression. Il est évident qu'il y a une certaine dispersion de chacun des résultats pris individuellement, mais la concordance des valeurs de D ainsi obtenues est assez frappante.

La valeur du courant limite ne nous renseigne pas seulement sur le coefficient de diffusion. Dans le cas d'une réaction chimique précédant le transfert de charge :



le courant limite est donné par l'équation suivante (48) :

$$i_L = \frac{n F D (c)_T}{\frac{1.61 D^{\frac{1}{3}} \omega^{\frac{1}{6}}}{\omega^{\frac{1}{2}}} + \frac{D^{\frac{1}{2}}}{K(k_f + k_b)^{\frac{1}{2}}}} \quad /35/$$

$$\text{où} \quad (c)_T = c_R + c_Z \quad \text{et} \quad K = \frac{k_f}{k_b}$$

Cette équation peut être réarrangée de la manière suivante :

$$\frac{n F D (c)_T}{i_L} = 1.61 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} + \frac{D^{1/2}}{K(k_f + k_b)^{1/2}} \quad /36/$$

en multipliant par i_L et en divisant par $1.61 D^{1/3} v^{1/6}$ chaque membre de l'équation, on obtient finalement la relation suivante :

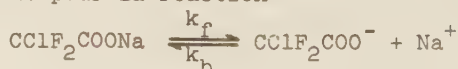
$$\frac{i_L}{\omega^{1/2}} = 0.62 n F D^{2/3} v^{1/6} (c)_T - \frac{D^{1/6} v^{1/6}}{1.61 K (k_f + k_b)^{1/2}} i_L = A' - B' i_L \quad /37/$$

Si $K (k_f + k_b)^{1/2}$ est très grand, /37/ se réduit à $i_L / \omega^{1/2} = \text{Cte}$ (cf équation /25/). Comme $i_L / \omega^{1/2}$ varie linéairement avec i_L , il est alors possible de calculer les constantes de vitesse de réaction précédant le transfert de charge. En fait, lors de la mesure des coefficients de diffusion, nous avons considéré que $i_L / \omega^{1/2}$ est constant. Ce faisant, nous n'introduisons toutefois que peu d'erreur, car les pentes des droites $i_L / \omega^{1/2} = f(i_L)$ sont extrêmement faibles.

Pour la réaction de dissociation de $\text{CClF}_2\text{COONa}$ dans l'acétonitrile K vaut $6.6 \cdot 10^{-4}$ (cf 4.3.2.-) et nous obtenons les résultats suivants :

c (mM)	B' ($\text{s}^{-1/2}$)	k_f (s^{-1})	k_b ($1 \text{ mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)
2.85	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{11}$
3.86	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{10}$
6.38	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{10}$

Tableau 18. $\text{CClF}_2\text{COONa}$: k_f et k_b à différentes concentrations pour la réaction



Dans ce cas, également, les pentes B' sont obtenues par la méthode de la droite de régression. Vu les faibles valeurs de B', les valeurs de k_f sont assez imprécises, mais l'ordre de grandeur est certainement correct. A titre de comparaison, citons les valeurs de k_f et k_b obtenues par Vielstich et coll. pour l'acide acétique en solution aqueuse (48) : $k_f = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k_b = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La réaction de dissociation, parmi les multiples étapes de l'oxydation de $\text{CClF}_2\text{COONa}$, n'est donc pas déterminante de vitesse, ce qui confirme les observations réalisées en voltamétrie cyclique.

Examinons maintenant la cinétique du transfert de charge. Nous avons vu qu'à forte surtension, le courant varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation et que, dans ce cas, il n'est pas possible d'obtenir les paramètres cinétiques, ceux-ci ne figurant pas dans l'équation du courant limite /25/. Par contre, à faible surtension :

$$i = n F \bar{k} c \quad /38/$$

et $\bar{k}$ s'obtient directement par la mesure du courant à n'importe quelle vitesse de rotation. Aux surtensions intermédiaires, le courant varie avec la vitesse de rotation, mais de manière plus complexe, et il faut appliquer l'équation /29/. Il suffit alors de tracer $1/i = f(1/\omega^{1/2})$, et l'extrapolation à vitesse de rotation infinie (c'est-à-dire à $1/\omega^{1/2} = 0$) permet d'obtenir $\bar{k}$, dont quelques valeurs sont données dans le tableau suivant :

E (V)	$i(1/\omega^{1/2} = 0) \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	$\bar{k} \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$
1.6	0.038	$1.4 \cdot 10^{-4}$
1.7	0.063	$2.3 \cdot 10^{-4}$
1.8	0.146	$5.3 \cdot 10^{-4}$
1.9	0.467	$1.7 \cdot 10^{-3}$
2.0	1.54	$5.6 \cdot 10^{-3}$
2.1	3.71	$1.4 \cdot 10^{-2}$
2.2	11.3	$4.1 \cdot 10^{-2}$
2.3	36.2	0.132
2.4	101.1	0.368

Tableau 19. $\text{CClF}_2\text{COONa}$ ($c = 2.85 \text{ mM}$): Mesure de $\bar{k}$ pour différents potentiels.

En traçant $E = f(\log \vec{k})$, (figure 19), on obtient une droite dont la pente permet de calculer α (équation /30/).

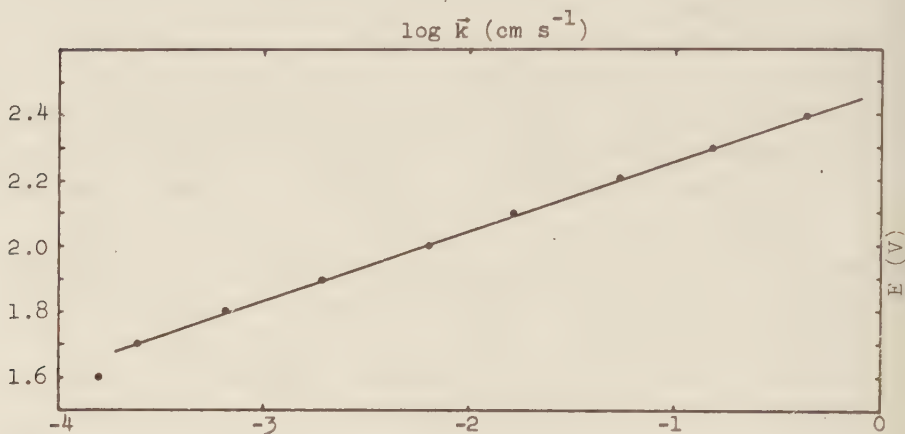


Figure 19. $\text{CClF}_2\text{COONa}$ (2.85 mM) : $E = f(\log k)$.

La pente, et par conséquent α , ne varie pas avec la concentration. La pente valant 0.225 V/log α est égal à :

$$\alpha = 2.303 \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{0.225} = 0.26$$

ce qui correspond à la valeur calculée en voltamétrie cyclique (cf 4.3.2.-).

L'étude du trifluoroacétate et du bromodifluoroacétate donne des résultats similaires. Quelques courbes expérimentales sont représentées dans la figure 20, page suivante. Comme dans le cas du chlorodifluoroacétate, la forme des courbes $i = f(\omega^{\frac{1}{2}})$ change avec le potentiel et, à fortes surtensions, le courant est proportionnel à $\omega^{\frac{1}{2}}$. Comme précédemment le coefficient de diffusion est calculé d'après la pente (B) de ces droites et nous obtenons :

	c (mM)	B (mA cm ⁻² s ^{-1/2})	Coefficient	D (cm ² s ⁻¹)
CF ₃ COONa	1.23	0.121	0.583	1.8(2)·10 ⁻⁵
	3.80	0.374	0.583	1.8(3)·10 ⁻⁵
CF ₂ BrCOONa	2.82	0.216	0.596	1.2(2)·10 ⁻⁵
	4.23	0.313	0.596	1.2(8)·10 ⁻⁵

Tableau 20. CF₃COONa, CF₂BrCOONa : Mesure des coefficients de diffusion.

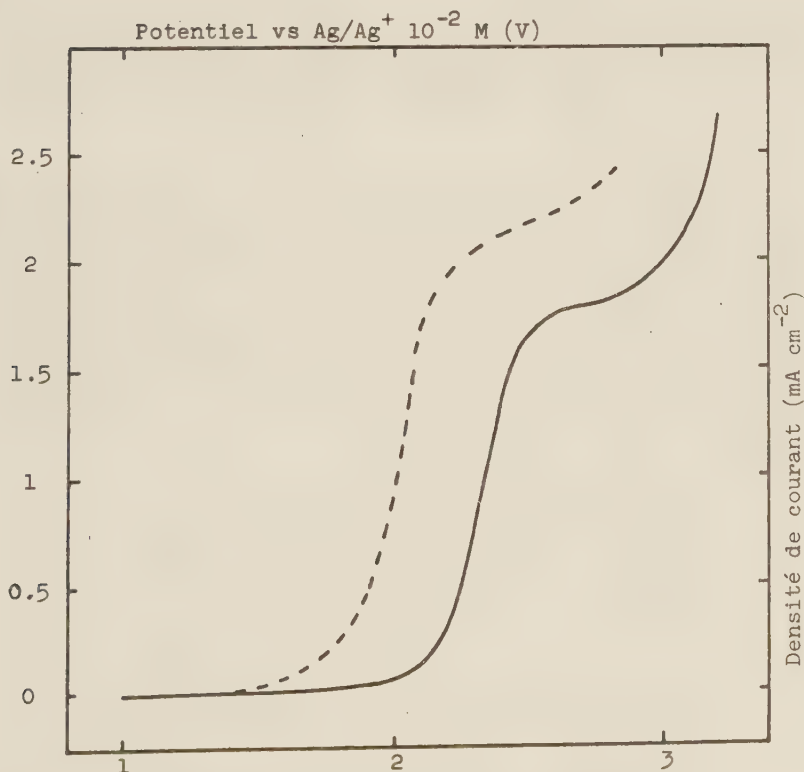


Figure 20. Courbes de polarisation de CF₃COONa (—) (2.1 mM) et de CF₂BrCOONa (---) (3.2 mM)
 $\omega = 68.2 \text{ s}^{-1}$.

La pente de la droite $i_L/\omega^{\frac{1}{2}} = f(i_L)$ permet de calculer les constantes de vitesse des réactions de dissociation précédant le transfert de charge. Comme K vaut $1.1 \cdot 10^{-3}$ pour le trifluoroacétate et $5.3 \cdot 10^{-5}$ pour le bromodifluoroacétate, nous obtenons les valeurs suivantes :

	c (mM)	B' ($s^{-\frac{1}{2}}$)	k_f (s^{-1})	k_b ($1 \text{ mole}^{-1} s^{-1}$)
CF_3COONa	1.23	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{11}$
	3.80	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{10}$
$CF_2BrCOONa$	2.82	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{12}$
	4.23	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{13}$

Tableau 21. CF_3COONa , $CF_2BrCOONa$: valeur approximative des constantes de vitesse pour la réaction de dissociation.

La cinétique du transfert de charge est calculée de la même manière que dans le cas du chlorodifluoroacétate. Aux faibles valeurs de la tension, i est constant et pour les surtensions plus élevées la fonction $1/i = f(1/\omega^{\frac{1}{2}})$ est extrapolée à vitesse de rotation infinie, ce qui permet de supprimer l'influence du transport de matière sur le courant. $\vec{k}$ se calcule finalement à partir de l'équation /38/ et on obtient pour le trifluoroacétate :

E(V)	$i_{(1/\omega^{\frac{1}{2}} = 0)}$ ($mA \text{ cm}^{-2}$)	$\vec{k}$ ($cm \text{ s}^{-1}$)
1.8	0.044	$1.2 \cdot 10^{-4}$
1.9	0.098	$2.7 \cdot 10^{-4}$
2.0	0.216	$6.0 \cdot 10^{-4}$
2.1	0.418	$1.3 \cdot 10^{-3}$
2.2	0.924	$3.0 \cdot 10^{-3}$
2.3	2.13	$6.4 \cdot 10^{-3}$
2.4	5.27	$1.5 \cdot 10^{-2}$
2.5	13.3	$3.3 \cdot 10^{-2}$
2.6	38.0	$7.4 \cdot 10^{-2}$

Tableau 22. CF_3COONa (3.8 mM) : Mesure de $\vec{k}$ à différents potentiels.

et pour le bromodifluoroacétate :

E (V)	$i_{(1/\omega^{\frac{1}{2}} = 0)}$	$\vec{k}$ (cm s ⁻¹)
1.8	0.46	$1.1 \cdot 10^{-3}$
1.9	0.92	$2.2 \cdot 10^{-3}$
2.0	1.83	$4.5 \cdot 10^{-3}$
2.1	3.62	$8.9 \cdot 10^{-3}$
2.2	7.17	$1.8 \cdot 10^{-2}$
2.3	14.7	$3.6 \cdot 10^{-2}$
2.4	28.1	$6.9 \cdot 10^{-2}$

Tableau 23. CF₂BrCOONa (4.23 mM) :
Valeurs de $\vec{k}$ à différents
potentiels.

Les pentes de $E = f(\log \vec{k})$ valent respectivement 0.26 et 0.33 V/log, pour le trifluoro- et le bromodifluoroacétate, et les α correspondants 0.23 et 0.18.

L'électrode tournante ne permet pas, en général, l'étude quantitative de réactions chimiques suivant le transfert de charge (29). Celles-ci peuvent cependant être étudiées au moyen d'une électrode à disque et à anneau (RRDE) (49). L'électrode utilisée pour cette étude comporte deux parties électroactives isolées l'une de l'autre : le disque au centre de l'électrode et un anneau concentrique. Le potentiel (ou le courant) peut être imposé de manière indépendante sur chaque électrode. Sans entrer dans les détails de la méthode, il suffit de remarquer qu'une espèce oxydée sur le disque est entraînée vers l'anneau du fait de la rotation de l'électrode et peut alors y être réduite. Le courant maximum de réduction sur l'anneau par rapport au courant d'oxydation sur le disque est une fonction (N) de la géométrie de l'électrode et ne dépend donc pas de la vitesse de rotation de l'électrode. Si l'espèce oxydée ne subit pas de réaction chimique ou si la vitesse de la réaction chimique est faible, celle-ci n'a pas le temps de se passer avant que l'espèce électroactive n'arrive au voisinage

de l'anneau, et le courant de l'anneau vaut :

$$i_A = N i_D \quad /39/$$

où N est le facteur de collection. Si, par contre, la réaction chimique est très rapide par rapport à la vitesse de transport de matière et que l'espèce produite n'est pas réductible, le courant peut tomber à 0. La variation de la vitesse de rotation de l'électrode permet de mesurer la vitesse de la réaction chimique. Nous n'avons jamais obtenu de courant à l'anneau provenant de la réduction de $\text{RCOO}^\cdot$, ce qui montre que la réaction de décarboxylation a une constante de vitesse supérieure à 10^3s^{-1} , valeur limite de détection par la méthode de l'électrode à disque et à anneau pour la mesure de constantes de vitesse de premier ordre (49). Rappelons que la constante de vitesse de décarboxylation des radicaux $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ a été estimée à $1.6 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ (34). Notons que cette grandeur a été mesurée dans le cas d'une réaction homogène. Il est évident que la constante de vitesse de décarboxylation d'un radical adsorbé peut être très différente (50). Cependant, quelle que soit la vitesse de décarboxylation d'un radical adsorbé, celui-ci se décompose immédiatement dès qu'il quitte la surface de l'électrode, et il n'est, par conséquent, pas détectable sur l'anneau.

Le choix de l'étape déterminante de vitesse peut être fait à partir des courbes de polarisation expérimentales transcrites sous une forme semilogarithmique $E = f(\log i)$. La figure 21, page suivante, montre que les courbes ainsi obtenues sont linéaires dans un certain intervalle de potentiel. La pente de ces droites, appelée pente de Tafel (d'après l'expression bien connue : $E = a + b \log i$) est dans tous les cas très élevée et vaut entre 0.32 et 0.36 V/log. Ces pentes "anormales" (elles valent habituellement entre 0.03 et 0.12 V/log) ont été observées par de nombreux auteurs (cf. (50)). Ces valeurs élevées de la pente peuvent être expliquées à partir d'un modèle (25) comportant une couche dipolaire de radicaux ($\text{RCOO}^\cdot$ ou $\text{R}^\cdot$) adsorbés à la surface de l'électrode. D'après

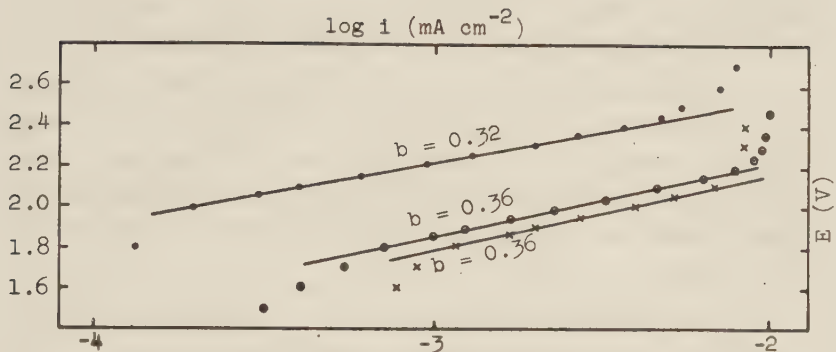


Figure 21. Variation du potentiel avec le logarithme de la densité de courant. • : CF_3COONa ; ○ : $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$; x : $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$.

ces conclusions, une étape de désorption électrochimique est probablement déterminante de vitesse :



avec un recouvrement important de la surface de l'électrode par des radicaux $\text{R}^\bullet$ ou $\text{RCOO}^\bullet$ qui forment la couche dipolaire (25). Les mesures effectuées au chapitre précédent sur la capacité de l'électrode confirment certainement ces hypothèses. De plus, les pentes étant très semblables pour nos trois sels, il est probable que l'étape déterminante de vitesse est la même dans les trois cas.

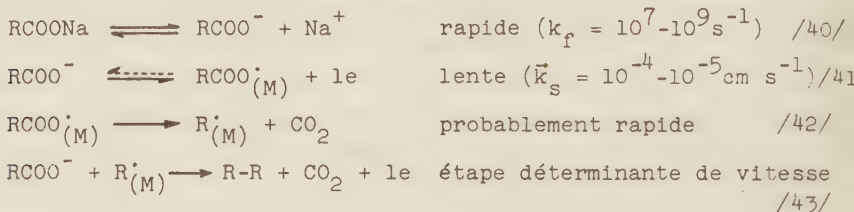
4.5.- Conclusion de la partie électrochimique.

L'électrolyse des carboxylates dans l'acétonitrile, par opposition à un solvant tel que l'eau, permet la préparation presque quantitative des produits de Kolbe. Ceci est en tous cas vrai pour $\text{CClF}_2\text{COONa}$ et CF_3COONa . Si le rendement en produit de couplage, au cours de l'électrolyse de $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$, est inférieur à celui des deux sels précédents, cela est dû à la faible énergie des liaisons C-Br, et par conséquent à la formation de produits secondaires

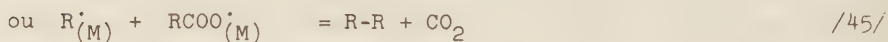
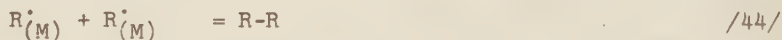
comme C_2F_4 et CF_2Br_2 . C_2F_4 étant certainement produit par la dimérisation de $:CF_2$, nous avons là une méthode assez simple de préparation de radicaux $:CF_2$ à température ambiante.

La voltamétrie cyclique a montré, entre autres, que, outre les réactions chimiques qui sont couplées au transfert de charge, des phénomènes d'adsorption jouent un rôle important dans le mécanisme de la réaction. Cette méthode nous a permis, d'autre part, d'estimer la constante de vitesse standard de transfert de charge.

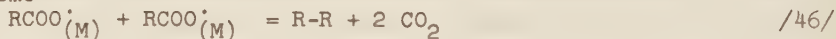
A partir des résultats ci-dessus et des mesures à l'électrode tournante, nous pouvons proposer, pour les trois sels, les mécanismes suivants :



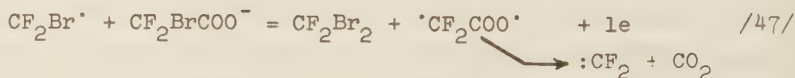
Les réactions



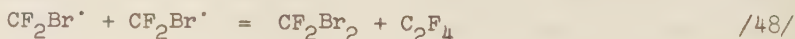
ou même



existent certainement (25) mais sont probablement en compétition avec la réaction de désorption électrochimique /43/. Ceci est confirmé par les résultats obtenus avec le bromodifluoroacétate, où la formation de C_2F_4 et CF_2Br_2 est plus en accord avec une réaction du type :



qu'avec la réaction :



5.- CONCLUSIONS.

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement thermique et surtout l'oxydation électrochimique de divers acétates de sodium entièrement substitués par des halogènes.

L'étude thermoanalytique a été réalisée dans un but essentiellement comparatif. Elle nous a montré que la décomposition thermique des acétates substitués entièrement par un même halogène se déroule de manière identique, quel que soit l'halogène. le résidu n'étant formé que d'halogénure de sodium. Dans le cas des acétates substitués par différents halogènes (chlorodifluoro-, bromodifluoro- et dibromofluoroacétate), nous trouvons par contre dans le résidu un mélange de fluorure et de chlorure (ou de brome) de sodium en quantité variable suivant le sel utilisé. C'est uniquement dans le cas du chlorodifluoro- et du bromodifluoroacétate que nous observons une décomposition en deux étapes distinctes. Les pertes en poids correspondant aux deux étapes (21.3% et 42% pour le chlorodifluoroacétate et 20.9% et 36.6% pour le bromodifluoroacétate) ne dépendent presque pas des conditions expérimentales (pression ou taux de chauffage). Si cette observation nous a suggéré l'existence d'un produit intermédiaire de composition bien définie, nous n'avons pas pu le mettre en évidence par rayons X et les résultats de la chromatographie en phase gazeuse ainsi que ceux de la spectrométrie de masse ne varient pas de façon importante avec la température. La décomposition de ces deux sels fournit C_2F_4 et C_3F_6 comme produits principaux. avec comme intermédiaire probable : CF_2 ; c'est d'ailleurs pourquoi $CF_2ClCOONa$ est souvent utilisé en chimie organique pour la préparation de difluorométhylène. Parmi les autres produits de la décomposition nous

trouvons en quantité importante CF_2Cl_2 (dans le cas de $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$) et CF_2Br_2 (dans le cas de $\text{CF}_2\text{BrCOONa}$). L'ensemble de nos résultats montre donc une analogie certaine entre le comportement thermique du chlorodifluoroacétate et celui du bromodifluoroacétate de sodium.

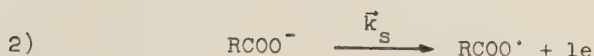
Nous avons limité notre étude électrochimique aux seuls trifluoro-, chlorodifluoro- et bromodifluoroacétates de sodium. L'électrolyse préparative a montré que l'acétonitrile est un solvant favorisant la production de produits de couplage. En effet les rendements sont élevés (ils atteignent 0.45 mole/F pour $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ et 0.93 mole/F pour CO_2), ce qui signifie qu'un seul électron est échangé au cours de la réaction électrochimique. Seule la réaction du radical $\text{R}^\cdot$ sur l'acétonitrile diminue légèrement le rendement en produits de couplage par rapport à CO_2 . Ceci est vrai en tout cas pour le trifluoro- et le chlorodifluoroacétate de sodium. L'utilisation de ce dernier sel ne nous a donc pas permis de produire des radicaux $:\text{CF}_2$ par voie électrochimique. Dans le cas du bromodifluoroacétate, le nombre d'électrons échangés est toujours de 1 mais, par contre, on observe la formation de C_2F_4 et CF_2Cl_2 . C_2F_4 étant produit certainement par dimérisation de $:\text{CF}_2$, nous avons là une méthode de synthèse de radicaux $:\text{CF}_2$ par voie électrochimique.

Diverses méthodes électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et l'électrode tournante (plus certaines mesures de conductivité et de capacité) nous ont montré que le mécanisme de l'oxydation anodique de ces différents sels était complexe et impliquait des espèces adsorbées.

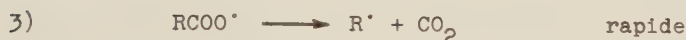
Les résultats quantitatifs obtenus au moyen de ces méthodes, nous ont alors permis d'écrire le mécanisme suivant :



	K	$k_f \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_b \text{ (1 mole}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$
CF_3COONa	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^{10}$
$\text{CF}_2\text{ClCOONa}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^{10}$
$\text{CF}_2\text{BrCOONa}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{13}$



	D (cm ² s ⁻¹)	k _s (cm s ⁻¹)
CF ₃ COO ⁻	1.82.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵
CF ₂ ClCOO ⁻	1.44.10 ⁻⁵	
CF ₂ BrCOO ⁻	1.25.10 ⁻⁵	



	Pente de Tafel (V/log)	α
CF ₃ COO ⁻	0.32	0.23
CF ₂ ClCOO ⁻	0.36	0.26
CF ₂ BrCOO ⁻	0.36	0.18

Avec la participation d'autres r\u00e9actions de moindre importance :



Toutefois dans le cas du bromodifluoroac\u00e9tate de sodium, la r\u00e9action secondaire conduisant \u00e0 la formation de :CF₂ est importante :



Le comportement \u00e9lectrochimique de ces trois sels est donc tr\u00e8s semblable. Les variations observ\u00e9es r\u00e9sultent probablement des diff\u00e9rences dans les \u00e9nergies de liaison carbone-halog\u00e8ne. Celles-ci n'ont d'effet que sur les r\u00e9actions chimiques coupl\u00e9es. car en aucun cas nous n'avons observ\u00e9 l'oxydation des radicaux en carbocations.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. Eberson, dans "Organic Electrochemistry", M.M. Baizer Ed., New-York (1972).
- (2) F. Swarts, Bull. Soc. Chim. Belg. 42, 102 (1933).
- (3) S.A. Fuqua, W.G. Duncan, R.M. Silverstein, J. Org. Chem. 30, 1027 (1965).
- (4) J. Hine, D.C. Duffey, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1131 (1959).
- (5) M.R. Rifi, F.H. Covitz, H. Frank, "Techniques and Applications in Org. Synthesis, Introduction to Organic Electrochemistry", M. Dekker (1974).
- (6) J.F. Coetze, J.R. Padmanabhan, J. Phys. Chem. 66, 1708 (1962).
- (7) H. Maki, D.H. Geske, J. Chem. Phys. 30, 1356 (1959).
- (8) M. Fleischmann, D. Fletcher, Tetrahedron Letters, 60, 6255 (1968).
- (9) J.F. O'Donnell, J.T. Ayres, C.K. Mann, Anal. Chem. 37, 1161 (1965).
- (10) L.C. Portis, J.C. Robertson, C.K. Mann, Anal. Chem. 44, 294 (1972).
- (11) C.K. Mann, dans "Electroanalytical Chemistry", Vol. 3, A.J. Bard Ed., M. Dekker, New-York (1969).
- (12) R. Dallenbach, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Genève, N° 1721 (1976).

- (13) H. Cohn, E.D. Bergmann, Israel J. Chem. 2, 355 (1964).
- (14) E.E. Lewis, M.A. Naylor, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1968 (1947).
- (15) H. Rotzsche, Z. Anal. Chem. 175, 338 (1960).
- (16) R.C. Slagel, Chem. & Ind. 848 (1968).
- (17) B. Crowell, Tetrahedron 25, 1219 (1969).
- (18) U. Kanichi, Brevet japonais 6902.444 (Cl. 16B.221) (1969).
- (19) J.R. Mayer, dans "Advances in Fluorine Chemistry", Vol. 2, M. Stacey, J.C. Tatlow, A.G. Sharpe Ed., Butterworths, Londres (1961).
- (20) J.H.P. Utley, dans "Technique of Electroorganic Synthesis", Vol. 5, Partie 1, N.L. Weinberg Ed., J. Wiley & Sons, New-York (1974).
- (21) C.D. Russell, F.C. Anson, Anal. Chem. 33, 1283 (1961).
- (22) F. Fichter, R.F. Meyer, Helv. Chim. Acta 16, 1408 (1933).
- (23) F. Swarts, Bull. c.r. Sci. Acad. Roy. Belg. 17, 27 (1931).
- (24) R.C. Petersen, M. Finkelstein, S.D. Ross, J. Org. Chem. 32, 564 (1967).
- (25) B.E. Conway, M. Dzieciuch, Can. J. Chem. 41, 38 (1963).
- (26) P.E. Gibson, J. Chem. Soc. 475 (1925).
- (27) F. Kaufner, Ber. 42, 3870 (1909).
- (28) F.C.M. Pattison, J.B. Stohlers, R.C. Woolford, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2255 (1956).
- (29) S. Piekarski, R.N. Adams, dans "Physical Methods of Chemistry", Partie IIA, Electrochemical Methods, Weissberger et Rositer Ed. Wiley Interscience, New-York (1971).
- (30) E.R. Brown, R.F. Large, dans "Physical Methods of Chemistry", Partie IIA, Electrochemical Methods, Weissberger et Rositer Ed., Wiley Interscience, New-York (1971).
- (31) R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964).

- (32) R.H. Woopshall, I. Shain, Anal. Chem. 39, 1514 (1967).
- (33) R.N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes", M. Dekker, New-York (1969).
- (34) W. Braun, L. Rajkenbach, F.R. Eirich, J. Phys. Chem. 66, 1951 (1962).
- (35) R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965).
- (36) R.W. Reinmuth, Anal. Chem. 32, 1891 (1960).
- (37) G.A. Forcier, J.W. Olivier, Electrochim. Acta 15, 1609 (1970).
- (38) T. Shedlovsky, L. Shedlovsky, dans "Physical Methods of Chemistry", Partie IIA, Electrochemical Methods, Weissberger et Rositer Ed., Wiley Interscience, New-York (1971).
- (39) J.M. Savéant, E. Vianello, Electrochim. Acta 8, 905 (1963).
- (40) B. Levich, Acta Physicochem. URSS, 17, 257 (1942).
- (41) D. Gregory, A.C. Riddiford, J. Chem. Soc. 3756 (1956).
- (42) J. Newmann, J. Phys. Chem. 70, 1327 (1966).
- (43) H.H. Bauer, "Electrodics", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1972).
- (44) H.E. Hintermann, E. Sutter, Rev. Scientific Instr. 36, 1610 (1965).
- (45) M. von Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome, Z. Elektrochem. 57, 342 (1953).
- (46) M.L. Hitchmann, Communication privée.
- (47) F. Opekar, P. Beran, J. Electroanal. Chem. 69, 1 (1976).
- (48) W. Vielstich, D. Jahn, Z. Elektrochem 64, 43 (1960).
- (49) W. Albery, M.L. Hitchmann, Ring-Disc Electrodes, Oxford Science Research Papers, Oxford (1971).
- (50) A.K. Vijh, B.E. Conway, Chem. Rev. 67, 623 (1967).

